



TITLE:

多次元振動分光スペクトルによる 散逸性量子トンネル過程の理論的 解析(修士論文(2004年度))

AUTHOR(S):

石崎, 章仁

CITATION:

石崎, 章仁. 多次元振動分光スペクトルによる散逸性量子トンネル過程の理論的解析(修士論文(2004年度)). 物性研究 2005, 85(2): 251-304

ISSUE DATE:

2005-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110362>

RIGHT:

修士論文 (2004年度)**多次元振動分光スペクトルによる
散逸性量子トンネル過程の理論的解析***

京都大学大学院理学研究科 石崎 章仁†

散逸の影響を受ける量子トンネル過程は、物理学から化学そして生命現象に至るまで多くの分野において重要な役割を果たしており、これまでも精力的に調べられてきた。しかし、その理論的取扱いや実験的観測の難しさが、多くの興味ある問題の解決を困難なものにしている。本研究では、有色ノイズを生む調和振動子熱浴と結合した1次元対称二連井戸ポテンシャル系を考察する。この系は、分光学的にも興味を持たれている凝縮相中のプロトン移動異性化反応を記述するモデルである。系と熱浴の相互作用としては、散逸（縦緩和と横緩和）を引き起こす従来の線形-線形結合だけでなく、周波数揺動による純粋位相緩和を誘起する非線形-線形結合をも考慮する。このような系に対して、久保の確率過程的 Liouville 方程式を拡張した Gauss-Markov 量子 Fokker-Planck 方程式を解き、双極子 $\mu(\hat{Q})$ の四体相関関数で定義される二次元赤外シグナルを計算した。その結果、入射レーザーパルスの位相整合条件で決まる特定の方向で観測される二次元赤外シグナルの非対角ピークから、トンネル分裂準位間の熱的励起・緩和過程が分離されて観測できることが示される。トンネル分裂準位という真に量子的な系に対する凝縮相の散逸効果を視覚的に捕らえることができるのである。また、従来の実験技術では測定が困難であった凝縮相中のプロトン移動反応の速度定数が、二次元赤外スペクトルからは簡単に評価できる可能性が示される。多次元振動分光法は、凝縮相化学反応の速度定数を測定する新しい技術であると言えよう。

目次

1 序	252
2 散逸性量子トンネル過程：凝縮相中の非断熱プロトン移動反応	255
3 有色ノイズ熱浴と非線形結合した系の多体相関関数	258
3.1 縮約化された多体相関関数	258
3.2 熱浴の二状態近似	264
3.3 Gauss 白色ノイズ熱浴	266

*本稿は、京都大学に提出した修士論文「Theory of Multidimensional Vibrational Spectroscopy for Quantum Tunneling Processes in a Dissipative Environment」を本誌掲載のために翻訳したものである。翻訳の際に割愛したカラー図版に興味のある方は <http://theochem.kuchem.kyoto-u.ac.jp/members/ishizaki.htm> を御覧下さい。

†現在の所属：京都大学大学院理学研究科化学専攻 量子化学分科, E-mail: ishizaki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

3.A Appendix $G_{JK}[s]$ の計算	267
4 非線形光学応答関数	269
4.1 非線形分光法	269
4.2 Double-sided Feynman ダイアグラム	271
4.3 3 次の赤外応答関数	273
5 散逸性量子トンネル過程の二次元赤外シグナル	275
5.1 熱的励起・緩和過程の直接観測	275
5.A Appendix Liouville 空間におけるベクトル	284
6 二次元赤外シグナルによる反応速度定数の直接評価	286
6.1. 時間相関関数による反応速度の表現	286
6.2 二次元赤外シグナルによる反応速度定数の直接評価	289
7 結び	296

1 序

散逸の影響を受ける量子トンネル過程は、物理学から化学そして生命現象に至るまで多くの分野において重要な役割を果たしており、これまでも精力的に調べられてきた [1-3]。しかし、その理論的取扱いや実験的観測の難しさが、多くの興味ある問題の解決を困難なものにしている。

この修士論文では、Gauss-Markov 量子 Fokker-Planck 方程式を用いて、散逸性量子トンネル過程を解析する。このとき、従来の研究では無視されてきた、系と熱浴の非線型相互作用をも考慮に入れる。しかしこの論文の目的は、単に理論的手法を構築するだけでなく、多次元振動分光法を用いて散逸性量子トンネル過程を研究することの利点を示すことにもある。分子系における量子トンネル過程は従来、化学反応速度 [4-8] によって議論されてきた。しかしながら、温度や熱浴との結合強度の変化に伴う化学反応速度の増減から、トンネルを含んだ過程を支配している機構のミクロな詳細を明らかにすることは容易なことではない。また、気相においては、赤外線形吸収 [9,10]、共鳴分光 [11] やマイクロ波分光 [12] によってトンネル分裂準位の分裂エネルギーのような重要な情報を得ることができる。ところが、凝縮相においては、様々な情報を含んだ環境の存在のために分光スペクトルは構造の無いブロードなラインシェイプになり、分裂エネルギーなどの情報を曖昧さ無く取り出すことは不可能なのである。

化学反応速度も線形吸収スペクトルも物理的演算子 $\hat{\theta}$ の二体相関関数 $\langle[\hat{\theta}(t), \hat{\theta}] \rangle$ によって表現することができる。ここで、反応速度に対する $\hat{\theta}$ は確率密度または確率密度流であり [4-6]、吸収スペクトルに対しては双極子である [13-15]。一般的に、二体相関関数（したがって1個の時間変数または1個の周波数変数のみを含む）で表される一次元観測量からは、凝縮相中の分子系に関する情報を曖昧さ無く引き出すことは困難である。この困難を解決するために（克服すべき理

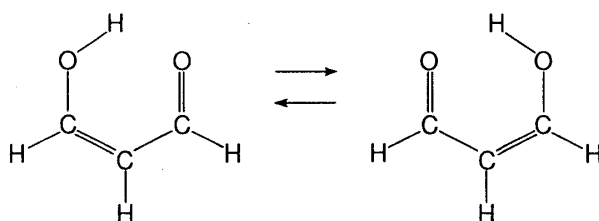


図 1.1: マロンアルデヒドのプロトン移動: マロンアルデヒドは、プロトントンネリングの理論的・実験的研究のプロトタイプとして古くから用いられてきた。

論的、実験的技術に関する問題は多いかもしれないが) 多体相関関数で表される多次元観測量を調べる必要があるのである。

数ある量子トンネル過程の中で、本論文では特に、分光学的にも非常に興味を持たれているプロトン移動反応系を取り上げたい。この系に対して、多次元 NMR [16] のレーザー分光版とも呼べるものであり、近年盛んに研究されるようになってきた多次元振動分光スペクトル [17,18] を計算する。多次元振動分光法の著しい優位性は、光との複数回相互作用に対する応答を観測することによる。この過程は、系の振動座標の関数として表される分極率や双極子モーメントの多体相関関数で記述される; 任意の物理演算子 $\hat{\theta}$ に対して、その n 体相関関数は、

$$C_{\theta}^{(n)}(\tau_{n-1}, \tau_{n-2}, \dots, \tau_1) = \left\langle \left[\left[\left[\left[\hat{\theta}(\tau_{n-1}), \hat{\theta}(\tau_{n-2}) \right], \dots \right], \hat{\theta}(\tau_1) \right], \hat{\theta} \right] \right\rangle \quad (1.1)$$

と表すことができる。ここで、 $\hat{\theta}(t)$ は $\hat{\theta}$ の Heisenberg 表示であり、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均を意味する。Raman の場合の $\hat{\theta}$ は分極率であり、赤外の場合の $\hat{\theta}$ は双極子モーメントである。例えば、3 次の Raman 過程や 2 次の赤外過程は三体相関関数で表され、7 次の Raman や 3 次の赤外の場合には四体相関関数で表される [15,17]。系のポテンシャルが調和的であり、かつ、分極率または双極子モーメントが振動座標の 1 次関数で与えられる場合には、統計平均をとるときの Gauss 積分によって、三体相関関数は 0 になる。また、四体相関関数は、異なる Liouville 経路で表現される量子コヒーレンスが互いに相殺してしまい、やはり 0 になってしまう。したがって、ポテンシャルの非調和性、分極率や双極子モーメントの非線形な座標依存性、系と熱浴の非線形結合などが、多次元シグナルが現れるための重要な要因となる。二体相関関数で記述される線形分光法では、調和的な振動運動がシグナルに主な寄与をし、非調和性・非線形性は小さな補正を与えるだけである。しかしながら多次元分光法では、非調和性・非線形性が僅かでも存在すれば、それがリーディングオーダーの寄与をするわけである。このように、多体相関関数 (1.1) で表される観測量は、些細な系や状況の違いに非常に敏感なのである。

その結果として多次元振動分光法は、ポテンシャルの非調和性 [19–21]、振動モード間結合 [22–27]、位相緩和機構 [28–33]、熱浴誘起コヒーレンス移動 [34]、蛋白質など巨大分子の構造変化 [18,35–40] といった凝縮相中における広範な話題に対して有用なそして用途の広い手法であることが示されてきた。

谷村と Mukamel [17] によって多次元振動分光法の有用性が理論的に示されて、最初に行われた実験が 5 次の二次元 Raman 分光であった。しかし、初期の実験ではカスケード効果と呼ばれる、

複数の分子間にまたがる低次の光学過程の組み合わせによる信号の効果が良く分離されていないという問題があった。更なる実験の改良の結果、CS₂ 液体 [41–43] や CS₂ の溶液 [44] の分子間振動モードに対して、様々な Raman 分極率テンソルに対応するシグナルが測定された [45–47]。一方、3 次の赤外分光実験では、フェムト秒位相制御赤外レーザーパルスの技術が実用可能となったことで、物質からのヘテロダイン信号を捉えることが可能になり [37]、ペプチドの α ヘリックス [48, 49]、モデル・ディペプチド [50, 51]、蛋白質の β シート [52] の構造揺らぎや、分子内伸縮モード [53]、溶質と溶媒間の水素結合 [54–58] などに対して、3 パルス赤外フォトンエコーの二次元プロットが採られた。

本修士論文では、上記の多次元振動分光法の鋭敏性を活かして、散逸性量子トンネル過程を解析する。そのモデルとして、一次元対称二連井戸ポテンシャル系を用いる。反応座標が1次元であるこのモデル系の単純さは、将来行われるであろう実際の実験結果との比較に対しては限界を与えるだろう。しかし、簡単なモデル系を用いることにより、問題の本質を明らかにできるという利点がある。とは言うものの、本研究では座標表示ではなくエネルギー表示を用いるので、多次元ポテンシャル系への拡張は困難なことではない。しかし、次元数の増加により固有状態の数が劇的に増加するので、計算が非常に困難なものになってしまう。

分光学と化学反応過程の研究では、散逸の効果を記述するモデルや仮定が幾つか異なっている。分光学においては、プロトン移動反応系は白色ノイズ熱浴と結合した離散準位系として、回転波近似を用いて解析される。そこでは、縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 を用いて系の動力学を記述する。さらに、純粋位相緩和の効果はパラメータ T_2^* によって取り入れられる。このとき運動方程式は、単純な緩和定数 $\kappa_1 = 1/T_1$, $\kappa_2 = 1/2T_2 + 1/T_2^*$ で特徴づけられる光学的 Bloch 方程式または Redfield 方程式になる。

他方、化学反応過程の研究においては、プロトン移動反応系は熱浴と線形に (linear-linear: LL 相互作用) 結合した分子座標を用いて表現される (Brownian モデル)。この系の動力学は、回転波近似を用いることなく、経路積分法 [59] や縮約化運動方程式 [8, 60–62] によって解析される。その際、熱浴ノイズは白色である必要は全くなく、有色ノイズでも良いことに注意されたい。それゆえ、Brownian モデルの枠組みは、先の離散準位モデルよりも一般的である。ところが、Brownian モデルで用いる LL 相互作用では、先の縦 (T_1) 緩和と横 (T_2) 緩和に対応する散逸しか誘起されないという欠点がある。この欠点を克服する、すなわち、純粋位相緩和をも取り入れるためには、系と熱浴の相互作用として LL 相互作用のみならず非線形-線形 (square-linear: SL) 相互作用を導入すればよい [28, 29, 63]。ただし、この SL 相互作用は純粋位相緩和だけではなくエネルギー移動をも誘起することは注意を要する。さらに重要なことは、コヒーレンス移動 [34] 等のような、LL 相互作用と SL 相互作用が同時に存在することによる効果が生ずることである (cross-term contribution) [30, 31]。本研究では、有色ノイズの熱浴との SL 結合を取り入れた Brownian モデルを、回転波近似を用いること無く解いていく。

この修士論文では、反応障壁が熱的エネルギーよりも遥かに高く、その結果、反応が量子トンネルによって進行する凝縮相中「非断熱」プロトン移動反応を議論する。特に、二次元赤外分光法によって系の熱的励起・緩和過程を直接に観測できる可能性、そして、凝縮相中のトンネル化

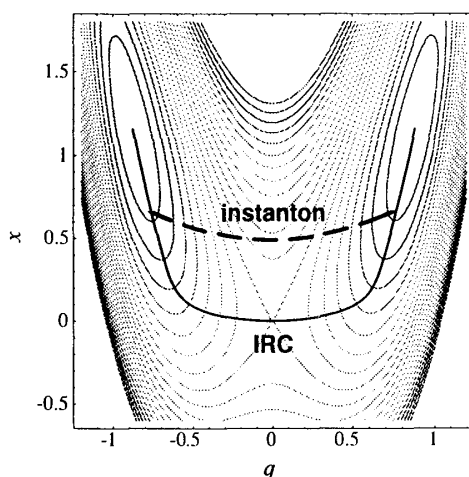


図 2.1: プロトン移動反応系のポテンシャル超曲面の概略図。実線は福井の極限的反応座標 (Intrinsic Reaction Coordinate: IRC) [64] を、破線はインスタントン軌道を表す [65,66]。IRC を考えるとプロトン移動反応を 1 次元の過程として取り扱うことができる [67] が、IRC をプロトン移動反応系または Heavy-Light-Heavy 系の反応経路として用いるのは適当でないことが知られている [68,69]。

学反応の速度定数を直接に評価できる可能性について述べる。

この修士論文は次のような構成になっている。第 2 節で、凝縮相中の非断熱プロトン移動反応系、すなわち散逸性量子トンネル系のモデルを導入する。第 3 節では、有色ノイズ熱浴と非線形に結合した系の多体相関関数の表式を導出する。第 4 節では、非線形レーザー分光法の簡単な紹介と、3 次の光学応答関数の縮約化表現について述べる。第 5 節では、散逸性量子トンネル系の二次元赤外分光シグナルの計算結果を示す。ここで、トンネル分裂準位間の熱的励起・緩和過程が、ある位相整合条件のもとで孤立した非対角ピークとして直接に観測され得ることを示す。第 6 節では、二次元赤外分光法によって凝縮相中のトンネル化学反応の速度定数が直接に評価できる可能性について述べる。最後の第 7 節は、結びに当てられる。

2 散逸性量子トンネル過程: 凝縮相中の非断熱プロトン移動反応

プロトン移動反応のダイナミクスは本質的に多次元のポテンシャルエネルギー超曲面 (図 2.1 参照) で特徴付けられる多次元の過程である [70]。しかし、ここでは後に計算する二次元赤外分光シグナルから得られる情報が膨大なものになり議論の焦点がぼやけてしまうのを避けるために、できるだけ単純なモデルを用いたい。よって、プロトン移動反応を 1 次元の過程として議論を進めることにする。そこで、ハミルトニアンが

$$\hat{H}_A = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{U_0}{Q_0^4}(\hat{Q} - Q_0)^2(\hat{Q} + Q_0)^2 \quad (2.1)$$

で表される一次元対称二連井戸系 A を考える。ここで、 M , \hat{Q} はそれぞれプロトンの質量、反応座標であり、 \hat{P} は \hat{Q} に共役な運動量である。また、 U_0 は図 2.2 に示したように $Q = \pm Q_0$ に位

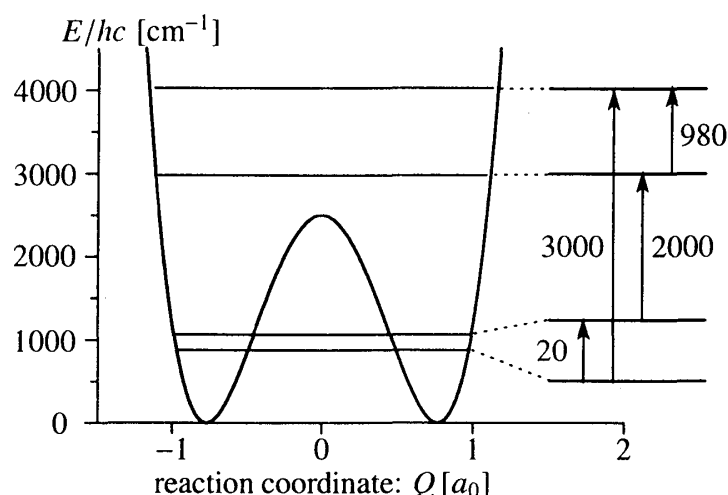


図 2.2: $Q_0 = 0.76 a_0$, $U_0 = 2500 \text{ cm}^{-1}$ としたときのポテンシャル曲線 (2.1) とそのエネルギー準位。これらのパラメータにより一組のトンネル分裂準位が生じる (その分裂エネルギーは $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$)。また、双極子許容の赤外遷移も示した。ただし、簡単化のため $\omega_{30} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{21} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ とおいた。本研究では、エネルギーの低い 4 準位だけを考える。

置するエネルギー極小点を分離する反応障壁の高さである。反応座標以外のすべての自由度（反応座標以外の分子内モードや溶媒モード）は熱浴として扱うことにする。

エネルギー固有状態を用いた表現では、系 A のハミルトニアンは $\hat{H}_A|j\rangle = E_j|j\rangle$ を満たす。トンネル過程はトンネル分裂で生成する一対の状態で特徴付けることができる。ここで、2 状態間の遷移振動数 $\hbar\omega_{jk} \equiv E_j - E_k$ を導入する。インスタントン [65,66] を用いた計算を行うと、系 A の振動基底状態のトンネル分裂準位は

$$\omega_{10} = \omega_{\text{well}} \sqrt{\frac{128U_0}{\pi\hbar\omega_{\text{well}}}} \exp\left(-\frac{16U_0}{3\hbar\omega_{\text{well}}}\right) \quad (2.2)$$

と求められる。ここで、 $\omega_{\text{well}} (\sim \omega_{21})$ は系 A を特徴付ける振動数 (片方の井戸内における振動数)

$$\omega_{\text{well}} = \sqrt{\frac{8U_0}{MQ_0^2}}. \quad (2.3)$$

である。プロトン移動反応の非断熱極限¹は次の条件で特徴付けられる [71]:

$$\hbar\omega_{10} \ll k_{\text{B}}T \ll \hbar\omega_{\text{well}}. \quad (2.4)$$

ここで、 k_B は Boltzmann 定数であり、 T は温度である。

全系のハミルトニアンは次の形で表現できるとする [63, 72, 73]:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_A + \sum_j \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \left(\hat{x}_j - \frac{c_j V(\hat{Q})}{m_j \omega_j^2} \right)^2 \right]. \quad (2.5)$$

¹deep tunneling limit と呼ばれることもある [71]。

ここで、熱浴は調和振動子の集合として取り扱っている。 \hat{x}_j , \hat{p}_j , m_j , ω_j はそれぞれ、 j 番目の熱浴振動子の座標、運動量、質量、振動数である。

式 (2.5) において、系 A と熱浴の相互作用は

$$\hat{H}_I = - \sum_j c_j \hat{x}_j V(\hat{Q}) \quad (2.6)$$

で与えられている。ここで、 c_j は系 A と j 番目の熱浴モードとの結合定数である。熱浴の座標 \hat{x}_j に対しては 1 次の寄与だけを考え、系 A の座標に関しては 2 次まで取り入れることにする：

$$V(\hat{Q}) = K_{LL} \hat{Q} + \frac{K_{SL}}{2} \hat{Q}^2. \quad (2.7)$$

定数 $K_{LL} \geq 0$ と K_{SL} は、 \hat{Q} を通じた結合と \hat{Q}^2 を通じた結合との相対的な強度を指定するために導入した。 K_{LL} に比例する項を線形-線形 (Linear-Linear: LL) 結合項と呼び、 K_{SL} に比例する項を非線形-線形 (Square-Linear: SL) 結合項と呼ぶことにしよう。従来、凝縮相中の量子過程に対する散逸効果を議論する上で、LL 結合項だけを考慮した Brown 振動子モデルが用いられてきた。分光学においては、LL 結合項は振動モードから環境へのエネルギー散逸を引き起こす。これは、回転波近似を用いた白色ノイズ極限のもとで縦緩和 (T_1 緩和) と横緩和 (T_2 緩和) に対応する。しかし、この項だけでは準位揺動による純粋位相緩和または T_2^* 過程を誘起するのに不十分である。純粋位相緩和を取り入れるために、SL 結合項 $c_j \hat{x}_j \cdot K_{SL} \hat{Q}^2/2$ を考慮するすればよい [28, 29, 63]。この項は A 系に振動数の変調を引き起こす。例えば、基本振動数が ω_0 の調和振動子を考えると、瞬間的な振動数の変調は

$$\omega(t) = \sqrt{\omega_0^2 + \sum_j c_j K_{SL} x_j(t)/M} \quad (2.8)$$

と表される。ただし、この SL 結合は振動数の変調だけではなく、多フォノンのエネルギー移動を引き起こすことは注意を要する。さらに重要なことは、コヒーレンス移動のような、LL 結合と SL 結合が同時に存在することによる効果 (cross term contribution) が生ずることである [30, 31]。このことは、後に示すように多次元振動分光シグナルに大きな影響を与える。また、このような結合はプロトン移動反応系の反応障壁の高さを有効的に下げ、その結果として反応が促進されることが知られている [70]。

熱浴のダイナミクス—したがって系と熱浴の相関—は次式で定義されるスペクトル分布で特徴付けることができる：

$$J(\omega) = \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{2m_j\omega_j} \delta(\omega - \omega_j). \quad (2.9)$$

ここで、プロトン移動反応過程のような超高速の現象を論じるとき、熱浴の典型的な緩和時間は無視できる程には小さくないということに注意しなければならない。ゆえに、白色ノイズ熱浴ではなく、有色ノイズ熱浴を考える必要がある。本研究では Gauss-Markov ノイズ熱浴を用いる。Gauss-Markov ノイズ熱浴のスペクトル分布関数 (2.9) は Ohm 摩擦型分布関数 [73] に Lorentz 形

のカットオフを入れた形 [74]

$$J^{\text{GM}}(\omega) = \frac{M\zeta}{\pi} \omega \cdot \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.10)$$

で与えられる。ここで現れた定数 γ は熱浴モードのスペクトル分布幅を表し、熱浴ノイズの相関時間に関係している：

$$\tau_c = 1/\gamma. \quad (2.11)$$

これを見るために、熱浴モードの集団座標を次式で定義しよう：

$$\hat{X} = \sum_j c_j \hat{x}_j. \quad (2.12)$$

$\beta\hbar\gamma \lesssim 1$ ($\beta = 1/k_B T$) が成り立つ高温では、集団座標 \hat{X} の対称相関関数は指数関数的に減衰する [74]：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \hat{X}(t)\hat{X}(0) + \hat{X}(0)\hat{X}(t) \rangle_b &= \frac{M\zeta}{\beta} \left[\frac{\beta\hbar\gamma}{2} \cot\left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2}\right) \gamma e^{-\gamma t} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\gamma^2}{\nu_k^2 - \gamma^2} \nu_k e^{-\nu_k t} \right] \\ &\simeq \frac{M\zeta\gamma}{\beta} e^{-\gamma t} \quad (\beta\hbar\gamma \lesssim 1). \end{aligned} \quad (2.13)$$

ただし、 $\nu_k = 2\pi k/(\beta\hbar)$ はボソン松原振動数、 $\hat{X}(t)$ は \hat{X} の Heisenberg 表示であり、 $\langle \dots \rangle_b$ は熱浴の自由度で熱平均をとることを意味する。式 (2.13) は、熱浴モードが Gauss-Markov ノイズによって A 系を攪乱することを示している。また、 ζ は系と熱浴との結合定数で、LL 結合強度と SL 結合強度を、それぞれ

$$\zeta_{\text{LL}} = K_{\text{LL}}\zeta, \quad \zeta_{\text{SL}} = \frac{K_{\text{SL}}^2}{4}\zeta \quad (2.14)$$

によって定義する。したがって、本論文で用いるモデルにおける系と熱浴の結合は4個のパラメータ ζ_{LL} , ζ_{SL} , $\tau_c = 1/\gamma$, β によって完全に指定することができる。

3 有色ノイズ熱浴と非線形結合した系の多体相関関数

3.1 縮約化された多体相関関数

多くの実験観測量は、物理的演算子の相関関数で特徴付けることができる。たとえば、化学反応速度は確率密度 $\hat{\theta}$ またはそのフラックス $\dot{\hat{\theta}}$ の相関関数で、赤外分光シグナルは双極子 $\hat{\mu}$ の相関関数で、Raman 分光シグナルは分極率 $\hat{\alpha}$ の相関関数で表すことが可能である。この節では、Gauss-Markov ノイズ熱浴と結合した量子系の多体（多時間）相関関数を導出する。

多体相関関数の例として、次の三体相関関数を考えることにする：

$$\begin{aligned} C_{XYZ}(t_2, t_1) &\equiv \langle \hat{X}(t_2 + t_1) \hat{Y}(t_1) \hat{Z}(0) \rangle \\ &= \text{Tr} \left\{ \hat{X}(t_2 + t_1) \hat{Y}(t_1) \hat{Z}(0) \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

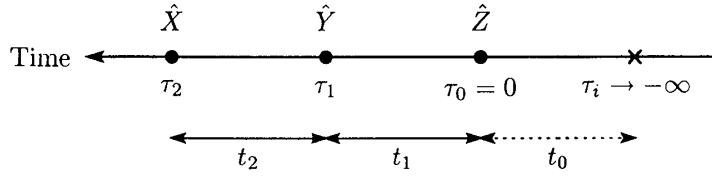


図 3.1: 式 (3.1), (3.2) で用いた時間変数。

ここで、 $\hat{X}(t)$, $\hat{Y}(t)$, $\hat{Z}(t)$ は $X(\hat{Q})$, $Y(\hat{Q})$, $Z(\hat{Q})$ の Heisenberg 表示である。このとき、上の式 (3.1) は

$$C_{XYZ}(t_2, t_1) = \text{Tr} \left\{ X(\hat{Q}) e^{i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} t_2} Y(\hat{Q}) e^{i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} t_1} Z(\hat{Q}) \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\} \quad (3.2)$$

と変形できる。ただし、 $i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} \equiv (i/\hbar)[\hat{H}_{\text{tot}}, \]$ は全系の Liouville 演算子である。

全系の初期状態として「分割化された初期状態」

$$\hat{\rho}_{\text{tot}}(t \rightarrow -\infty) = \hat{\rho}_A(-\infty) \otimes \hat{\rho}_B^{\text{eq}} \quad (3.3)$$

を仮定しよう。ただし、 $\hat{\rho}_A(-\infty)$ は A 系の初期条件であり、 $\hat{\rho}_B^{\text{eq}}$ は熱浴の熱平衡状態である。この $\hat{\rho}_B^{\text{eq}}$ は、座標表示における行列要素を考えると、

$$\rho_B^{\text{eq}}(\{x_j\}, \{x'_j\}) = \prod_j \sqrt{\frac{m_j \omega_j}{2\pi\hbar \sinh(\beta\hbar\omega_j)}} \exp \left\{ \frac{-m_j \omega_j [(x_j^2 + x_j'^2) \cosh(\beta\hbar\omega_j) - 2x_j x'_j]}{2\hbar \sinh(\beta\hbar\omega_j)} \right\} \quad (3.4)$$

で与えられる。ここで、初期条件 (3.3) は A 系と熱浴 (B 系) との結合による相関を無視しており、 $A+B$ 系の真の平衡状態ではないことは注意を要する。しかし、たとえ「分割化された初期状態」を考えたとしても、十分に長い時間が経過すれば A 系と熱浴が相互作用して「相関した平衡状態」に落ち着くだろう。そこで、この「相関した平衡状態」(時刻 $t=0$ とする) を全系の「相関した初期状態」と考えることにする [60]。

分割化された初期条件 (3.3) のもと三体相関関数 (3.1) は、経路積分を用いて次のように表すことが出来る：

$$\begin{aligned} C_{XYZ}(t_2, t_1) &= \int_{-\infty}^{\infty} dQ \int_{-\infty}^{\infty} dQ' \delta(Q - Q') \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dQ_i \int_{-\infty}^{\infty} dQ'_i \int_{Q(-\infty)=Q_i}^{Q(t_2+t_1)=Q} \mathcal{D}Q(t) \int_{Q'(-\infty)=Q'_i}^{Q'(t_2+t_1)=Q'} \mathcal{D}Q'(t) \\ &\times X(Q(t_2+t_1)) Y(Q(t_1)) Z(Q(0)) \\ &\times \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_A[Q(t)] \right) \mathcal{F}_{\text{FV}}[Q(t), Q'(t)] \exp \left(-\frac{i}{\hbar} S_A[Q'(t)] \right) \rho_A(Q_i, Q'_i; -\infty). \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで、 $S_A[Q(t)]$ は

$$S_A[Q(t)] = \int_{-\infty}^t ds \left[\frac{M}{2} \dot{Q}(s)^2 - U(Q(s)) \right] \quad (3.6)$$

で定義される作用積分であり、 $\mathcal{F}_{\text{FV}}[Q(t), Q'(t)]$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{FV}}[Q(t), Q'(t)] = & \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{c_j^2}{2m_j\omega_j} \int_{-\infty}^t ds_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 [V(Q(s_1)) - V(Q'(s_1))] \right. \\ & \times \left\{ [V(Q(s_2)) - V(Q'(s_2))] \coth \left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2} \right) \cos(\omega_j(s_1 - s_2)) \right. \\ & \quad \left. - i[V(Q(s_2)) + V(Q'(s_2))] \sin(\omega_j(s_1 - s_2)) \right\} \\ & \left. - \frac{i}{\hbar} \sum_j \frac{c_j^2}{2m_j\omega_j^2} \int_{-\infty}^t ds [V(Q(s))^2 - V(Q'(s))^2] \right) \quad (3.7) \end{aligned}$$

と表される Feynman-Vernon 影響汎関数である [73, 75, 76]。熱浴のスペクトル分布関数 (2.9), (2.10) に対して高温 $\coth(\beta\hbar\gamma) \simeq 1/(\beta\hbar\gamma)$ を仮定すると²、影響汎関数 (3.7) は、

$$\mathcal{F}_{\text{FV}}[Q(t), Q'(t)] = \exp \left(- \int_{-\infty}^t ds_1 \Phi(s_1) e^{-\gamma s_1} \left[- \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 e^{\gamma s_2} \Theta(s_2) + C_0 \right] \right) \quad (3.8)$$

と変形できる。ただし、

$$\Phi(s) \equiv \frac{i}{\hbar} [V(Q(s)) - V(Q'(s))], \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \Theta(s) \equiv \frac{i\zeta\gamma}{2} \left\{ i \left[\frac{\partial V(Q(s))}{\partial Q(s)} M \dot{Q}(s) + \frac{\partial V(Q'(s))}{\partial Q'(s)} M \dot{Q}'(s) \right] \right. \\ \left. + \frac{2M}{\beta\hbar} [V(Q(s)) - V(Q'(s))] \right\}, \quad (3.10) \end{aligned}$$

$$C_0 \equiv \frac{M}{2} \zeta \gamma [V(Q_i) + V(Q'_i)] \quad (3.11)$$

とした。

式 (3.5) の計算を更に進めるために、非負整数 n に対して 3 個の補助演算子 $\hat{\sigma}_n^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0)$, $\hat{\sigma}_n^{(Z)}(t_1; \tau_0)$, $\hat{\rho}_n(\tau_0)$ を導入することにする。

最初に、座標表示の行列要素

$$\begin{aligned} \sigma_n^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) = & \int_{-\infty}^{\infty} dQ_i \int_{-\infty}^{\infty} dQ'_i \int_{Q(-\infty)=Q_i}^{Q(t_2+t_1+\tau_0)=Q} \mathcal{D}Q(t) \int_{Q'(-\infty)=Q'_i}^{Q'(t_2+t_1+\tau_0)=Q'} \mathcal{D}Q'(t) \\ & \times Y(Q(t_1 + \tau_0)) Z(Q(\tau_0)) \left\{ e^{-\gamma(t_2+t_1+\tau_0)} \left[- \int_{-\infty}^{t_2+t_1+\tau_0} ds e^{\gamma s} \hat{\Theta}(s) + C_0 \right] \right\}^n \\ & \times \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_A[Q(t)] \right) \mathcal{F}_{\text{FV}}[Q(t), Q'(t)] \exp \left(-\frac{i}{\hbar} S_A[Q'(t)] \right) \rho_A(Q_i, Q'_i; -\infty) \quad (3.12) \end{aligned}$$

によって、一番目の補助演算子 $\hat{\sigma}_n^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0)$ を導入する。この式 (3.12) を使うと、三体相関関数 (3.5) は

$$C_{XYZ}(t_2, t_1) = \text{Tr}_A \left\{ X(\hat{Q}) \hat{\sigma}_0^{(YZ)}(t_2, t_1; 0) \right\} \quad (3.13)$$

²最近、高温を仮定しない動力学方程式の導出に成功した: A. Ishizaki and Y. Tanimura: Quantum Dynamics of a System Strongly Coupled to a Low Temperature Colored Noise Bath: Reduced Hierarchy Equations Approach, *submitted*.

と表すことができる。ただし、 $\text{Tr}_A\{\dots\}$ は A 系の自由度だけに関するトレースである。また、式 (3.12) を t_2 で微分すると、次のような無限に続く階層方程式が得られる：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_2} \sigma_0^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) &= -i\mathcal{L}_A(Q, Q') \sigma_0^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) \\ &\quad - \Phi(Q, Q') \sigma_1^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) \end{aligned} \quad (3.14a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_2} \sigma_1^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) &= -\left[i\mathcal{L}_A(Q, Q') + \gamma\right] \sigma_1^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) \\ &\quad - \Phi(Q, Q') \sigma_2^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) \\ &\quad - \Theta(Q, Q') \sigma_0^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0), \end{aligned} \quad (3.14b)$$

⋮

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_2} \sigma_n^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) &= -\left[i\mathcal{L}_A(Q, Q') + n\gamma\right] \sigma_n^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) \\ &\quad - \Phi(Q, Q') \sigma_{n+1}^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0) \\ &\quad - n\Theta(Q, Q') \sigma_{n-1}^{(YZ)}(Q, Q'; t_2, t_1; \tau_0), \end{aligned} \quad (3.14c)$$

⋮

ここで、

$$i\mathcal{L}_A(Q, Q') = \frac{i}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q^2} - \frac{\partial^2}{\partial Q'^2} \right) + U(Q) - U(Q') \right] \quad (3.15)$$

は A 系の座標表示における Liouville 演算子で、また、緩和演算子 $\Phi(Q, Q')$ と $\Theta(Q, Q')$ は、式 (3.9) と (3.10) における $Q(t)$ を Q に、 $Q'(t)$ を Q' に、 $M\dot{Q}(s)$ を $(\hbar/i)\partial/\partial Q$ に、 $M\dot{Q}'(s)$ を $-(\hbar/i)\partial/\partial Q'$ に置き換えることによって定義した。

演算子形式では、階層方程式 (3.14) は

$$\frac{\partial}{\partial t_2} \hat{\sigma}_0^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) = -i\hat{\mathcal{L}}_A \hat{\sigma}_0^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) - \hat{\Phi} \hat{\sigma}_1^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0), \quad (3.16a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_2} \hat{\sigma}_1^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) &= -\left(i\hat{\mathcal{L}}_A + \gamma\right) \hat{\sigma}_1^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) \\ &\quad - \hat{\Phi} \hat{\sigma}_2^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) - \hat{\Theta} \hat{\sigma}_0^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0), \end{aligned} \quad (3.16b)$$

⋮

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_2} \hat{\sigma}_n^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) &= -\left(i\hat{\mathcal{L}}_A + n\gamma\right) \hat{\sigma}_n^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) \\ &\quad - \hat{\Phi} \hat{\sigma}_{n+1}^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0) - n\hat{\Theta} \hat{\sigma}_{n-1}^{(YZ)}(t_2, t_1; \tau_0), \end{aligned} \quad (3.16c)$$

⋮

となる。ただし、任意の演算子 \hat{f} に対して、

$$i\hat{\mathcal{L}}_A \hat{f} \equiv \frac{i}{\hbar} \left[\frac{\hat{P}^2}{2M} + U(\hat{Q}) \right]^\times \hat{f}, \quad (3.17)$$

$$\hat{\Phi} \hat{f} \equiv \frac{i}{\hbar} V(\hat{Q}) \times \hat{f}, \quad (3.18)$$

$$\hat{\Theta} \hat{f} \equiv \frac{i\zeta\gamma}{2} \left[i \left(\frac{\partial V(\hat{Q})}{\partial \hat{Q}} \hat{P} \hat{f} + \hat{f} \hat{P} \frac{\partial V(\hat{Q})}{\partial \hat{Q}} \right) + \frac{2M}{\beta\hbar} V(\hat{Q}) \times \hat{f} \right] \quad (3.19)$$

である。いま、式 (3.16) の t_2 に関する Laplace 変換を考えると、

$$\hat{G}[s] = \begin{bmatrix} s + i\hat{\mathcal{L}}_A & \hat{\Phi} & 0 & 0 & \cdots \\ \hat{\Theta} & s + \gamma + i\hat{\mathcal{L}}_A & \hat{\Phi} & 0 & \ddots \\ 0 & 2\hat{\Theta} & s + 2\gamma + i\hat{\mathcal{L}}_A & \hat{\Phi} & \ddots \\ 0 & 0 & 3\hat{\Theta} & s + 3\gamma + i\hat{\mathcal{L}}_A & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \quad (3.20)$$

で定義される三重対角行列 $\hat{G}[s]$ を用いて、

$$\begin{bmatrix} \hat{\sigma}_0^{(YZ)}[s_2, t_1; \tau_0] \\ \hat{\sigma}_1^{(YZ)}[s_2, t_1; \tau_0] \\ \vdots \\ \hat{\sigma}_n^{(YZ)}[s_2, t_1; \tau_0] \\ \vdots \end{bmatrix} = \hat{G}[s_2] \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_0^{(YZ)}(0, t_1; \tau_0) \\ \hat{\sigma}_1^{(YZ)}(0, t_1; \tau_0) \\ \vdots \\ \hat{\sigma}_n^{(YZ)}(0, t_1; \tau_0) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

と行列で表すことが出来る。

次に、座標表示における行列要素

$$\begin{aligned} \sigma_n^{(Z)}(Q, Q'; t_1; \tau_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} dQ_i \int_{-\infty}^{\infty} dQ'_i \int_{Q(-\infty)=Q_i}^{Q(t_1+\tau_0)=Q} \mathcal{D}Q(t) \int_{Q'(-\infty)=Q'_i}^{Q'(t_1+\tau_0)=Q'} \mathcal{D}Q'(t) \\ &\quad \times Z(\tau_0) \left\{ e^{-\gamma(t_1+\tau_0)} \left[- \int_{-\infty}^{t_1+\tau_0} ds e^{\gamma s} \Theta(s) + C_0 \right] \right\}^n \\ &\quad \times \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_A[Q(t)] \right) \mathcal{F}_{\text{FV}}[Q(t), Q'(t)] \exp \left(-\frac{i}{\hbar} S_A[Q'(t)] \right) \rho_A(Q_i, Q'_i; -\infty) \end{aligned} \quad (3.22)$$

によって、二番目の補助演算子 $\hat{\sigma}_n^{(Z)}(t_1; \tau_0)$ を導入する。この式 (3.22) を使うと、最初の補助演算子 $\hat{\sigma}_n^{(YZ)}(0, t_1; \tau_0)$ を、

$$\hat{\sigma}_n^{(YZ)}(0, t_1; \tau_0) = Y(\hat{Q}) \hat{\sigma}_n^{(Z)}(t_1; \tau_0) \quad (3.23)$$

と表すことが出来る。そして、式 (3.14a)-(3.21) と同様の手続きにより、

$$\begin{bmatrix} \hat{\sigma}_0^{(YZ)}(0, s_1; \tau_0) \\ \hat{\sigma}_1^{(YZ)}(0, s_1; \tau_0) \\ \vdots \\ \hat{\sigma}_n^{(YZ)}(0, s_1; \tau_0) \\ \vdots \end{bmatrix} = Y(\hat{Q}) \hat{G}[s_1] \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_0^{(Z)}(0; \tau_0) \\ \hat{\sigma}_1^{(Z)}(0; \tau_0) \\ \vdots \\ \hat{\sigma}_n^{(Z)}(0; \tau_0) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

を得る。

最後に、座標表示における行列要素

$$\begin{aligned} \rho_n(Q, Q'; \tau_0) = & \int_{-\infty}^{\infty} dQ_i \int_{-\infty}^{\infty} dQ'_i \int_{Q(-\infty)=Q_i}^{Q(\tau_0)=Q} \mathcal{D}Q(t) \int_{Q'(-\infty)=Q'_i}^{Q'(\tau_0)=Q'} \mathcal{D}Q'(t) \\ & \times \left\{ e^{-\gamma\tau_0} \left[- \int_{-\infty}^{\tau_0} ds e^{\gamma s} \Theta(s) + C_0 \right] \right\}^n \\ & \times \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_A[Q(t)] \right) \mathcal{F}_{\text{FV}}[Q(t), Q'(t)] \exp \left(-\frac{i}{\hbar} S_A[Q'(t)] \right) \rho_A(Q_i, Q'_i; -\infty) \end{aligned} \quad (3.25)$$

によって三番目の補助演算子 $\hat{\rho}_n(\tau_0)$ を導入する。この式 (3.25) を使うと、二番目の補助演算子 $\hat{\sigma}_n^{(Z)}(0; \tau_0)$ は、

$$\hat{\sigma}_n^{(Z)}(0; \tau_0) = Z(\hat{Q}) \hat{\rho}_n(\tau_0) \quad (3.26)$$

と表すことが出来る。そして、式 (3.14)–(3.24) と同様の変形によって、

$$\begin{bmatrix} \hat{\rho}_0[s_0] \\ \hat{\rho}_1[s_0] \\ \vdots \\ \hat{\rho}_n[s_0] \\ \vdots \end{bmatrix} = \hat{G}[s_0] \begin{bmatrix} \hat{\rho}_A(-\infty) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

となる。 $\tau_0 = 0$ において、

$$\begin{bmatrix} \hat{\rho}_0^{\text{eq}} \\ \hat{\rho}_1^{\text{eq}} \\ \vdots \\ \hat{\rho}_n^{\text{eq}} \\ \vdots \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \hat{\rho}_0(\tau_0 = 0) \\ \hat{\rho}_1(\tau_0 = 0) \\ \vdots \\ \hat{\rho}_n(\tau_0 = 0) \\ \vdots \end{bmatrix} = \lim_{s_0 \rightarrow 0} s_0 \hat{G}[s_0] \begin{bmatrix} \hat{\rho}_A(-\infty) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

が得られる。ここで定義した $\hat{\rho}_N^{\text{eq}}$ が前述の「相関した平衡状態」を表す N 番目の階層要素

$$\hat{\rho}_N^{\text{eq}} = \lim_{s_0 \rightarrow 0} s_0 \hat{G}_{N+1,1}[s_0] \hat{\rho}_A(-\infty) \quad (3.29)$$

である³ $\hat{G}_{JK}[s]$ は行列 $\hat{G}[s]$ の J 行 K 列の成分で、

$$\hat{Z}_N[s] = \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + N\gamma - \hat{\Phi} \frac{N+1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + (N+1)\gamma - \hat{\Phi} \frac{N+2}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + (N+2)\gamma - \dots} \hat{\Theta}}}. \quad (3.30)$$

³ $\hat{G}[s]$ の逆 Laplace 変換を $\hat{G}(t)$ とすると、 $\hat{G}(t)$ は A 系の縮約化 Green 関数である。ここでは、関数 $f(t)$ とその Laplace 変換 $f[s] = \int_0^\infty dt f(t) e^{-st}$ に対して次の定理が成り立つことを用いている: $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s f[s]$.

を用いて、

$$\hat{G}_{JK}[s] = \sum_{L=1}^{\min(J,K)} \left\{ \frac{(J-1)!}{(L-1)!} \prod_{\alpha=L}^{J-1} [\hat{Z}_{J-\alpha+L-1}[s] (-\hat{\Theta})] \cdot \hat{Z}_{L-1}[s] \cdot \prod_{\beta=L}^{K-1} [(-\hat{\Phi}) \hat{Z}_{\beta}[s]] \right\} \quad (3.31)$$

と表すことができる。ただし、 $N < L$ の場合は、

$$\prod_{\alpha=L}^N [\hat{Z}_{J-\alpha+L-1}[s] (-\hat{\Theta})] = \prod_{\beta=L}^N [(-\hat{\Phi}) \hat{Z}_{\beta}[s]] = 1 \quad (3.32)$$

であると決めた。図 3.2 に示したように、演算子 $\hat{\Theta}$ と $\hat{\Phi}$ はそれぞれ、フォノン生成過程とフォノン消滅過程に対応して現れる。したがって、 N 番目の階層要素 $\hat{\rho}_N^{\text{eq}}$ は N 個のフォノンの衣をまとった平衡状態であると言える。

以上の式 (3.13), (3.21), (3.24), (3.28) を用いると、三体相関関数 (3.1) の縮約化表現の三次元 Laplace 変換として

$$C_{XYZ}[s_2, s_1] = \sum_{J=1}^{\infty} \sum_{K=1}^{\infty} \text{Tr}_A \left\{ X(\hat{Q}) \hat{G}_{1J}[s_2] Y(\hat{Q}) \hat{G}_{JK}[s_1] Z(\hat{Q}) \hat{\rho}_{K-1}^{\text{eq}} \right\} \quad (3.33)$$

を得ることができる。

上で述べてきたことと全く同様にして、より一般的な n 体相関関数

$$C_{XY \dots ZW}(t_{n-1}, t_{n-2}, \dots, t_1) = \left\langle \hat{X}(t_{n-1} + t_{n-2} + \dots + t_1) \hat{Y}(t_{n-2} + \dots + t_1) \dots \hat{Z}(t_1) \hat{W}(0) \right\rangle \quad (3.34)$$

の縮約化表現の $n-1$ 次元 Laplace 変換として

$$C_{XY \dots ZW}[s_{n-1}, s_{n-2}, \dots, s_1] = \sum_{J=1}^{\infty} \sum_{K=1}^{\infty} \dots \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} \times \text{Tr}_A \left\{ X(\hat{Q}) \hat{G}_{1J}[s_{n-1}] Y(\hat{Q}) \hat{G}_{JK}[s_{n-2}] \dots \hat{G}_{LM}[s_2] Z(\hat{Q}) \hat{G}_{MN}[s_1] W(\hat{Q}) \hat{\rho}_{N-1}^{\text{eq}} \right\} \quad (3.35)$$

を求めることもできる。

3.2 熱浴の二状態近似

任意の物理的演算子 $\hat{\mathcal{O}}$ に対して、そのノルムを $\|\hat{\mathcal{O}}\|$ と表そう。このとき、

$$\Delta \equiv \sqrt{\|\hat{\Phi}\| \cdot \|\hat{\Theta}\|} \quad (3.36)$$

は、 A 系が受ける揺動の大きさに相当する [74, 77]。この Δ と γ 、そして系を特徴付ける振動数 ω_c に対して、

$$\Delta \ll \gamma, \omega_c \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned}
 G_{13}[s] &= \text{Diagram 1}, \\
 G_{32}[s] &= 2 \left[\text{Diagram 2} \right] \\
 &\quad + 2 \left[\text{Diagram 3} \right], \\
 G_{21}[s] &= \text{Diagram 4}
 \end{aligned}$$

図 3.2: $G_{JK}[s]$ のダイアグラム表現の例。破線は、演算子 $\hat{\Theta}$, $\hat{\Phi}$ に伴う 1 フォノン励起を表す。

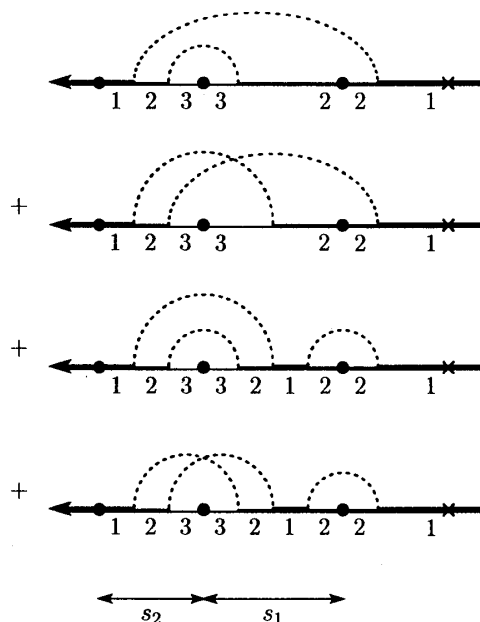


図 3.3: 式 (3.33) における $(J, K) = (3, 2)$ の項を表すダイアグラム。ここで、図 3.2 の $\hat{G}_{13}[s]$, $\hat{G}_{32}[s]$, $\hat{G}_{21}[s]$ のダイアグラム表現を用いた。

が成り立つならば、連分数 (3.30) の深い階層は無視することが可能である。ここで、条件 (3.37) は、熱浴ノイズの Gauss 性を保障していることに注意されたい。しかし、連分数 (3.30) は、 γ の値が然程大きくない場合でも速く収束するため、実は γ が Δ に比べて十分に大きいと仮定する必要は無いのである。そこで、縮約化された多体相関関数 (3.35) を、

$$\begin{aligned}
 C_{XY\dots ZW}[s_{n-1}, s_{n-2}, \dots, s_1] &\approx \sum_{J=1}^2 \sum_{K=1}^2 \dots \sum_{L=1}^2 \sum_{M=1}^2 \sum_{N=1}^2 \\
 &\times \text{Tr}_A \left\{ X(\hat{Q}) \hat{\mathcal{G}}_{1J}[s_{n-1}] Y(\hat{Q}) \hat{\mathcal{G}}_{JK}[s_{n-2}] \dots \hat{\mathcal{G}}_{LM}[s_2] Z(\hat{Q}) \hat{\mathcal{G}}_{MN}[s_1] W(\hat{Q}) \hat{\rho}_{N-1}^{\text{eq}} \right\} \quad (3.38)
 \end{aligned}$$

と近似しよう。ここで現れる $\hat{\mathcal{G}}_{11}[s]$, $\hat{\mathcal{G}}_{12}[s]$, $\hat{\mathcal{G}}_{21}[s]$, $\hat{\mathcal{G}}_{22}[s]$ は式 (3.31) から

$$\hat{\mathcal{G}}_{11}[s] \equiv \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A - \hat{\Phi} \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \gamma} \hat{\Theta}}, \quad (3.39)$$

$$\hat{\mathcal{G}}_{12}[s] \equiv \hat{\mathcal{G}}_{11}[s] (-\hat{\Phi}) \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \gamma}, \quad (3.40)$$

$$\hat{\mathcal{G}}_{21}[s] \equiv \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \gamma} (-\hat{\Theta}) \hat{\mathcal{G}}_{11}[s], \quad (3.41)$$

$$\hat{\mathcal{G}}_{22}[s] \equiv \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \gamma} + \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \gamma} (-\hat{\Theta}) \hat{\mathcal{G}}_{11}[s] (-\hat{\Phi}) \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \gamma} \quad (3.42)$$

によって定義した。この近似 (3.38) は、熱浴の状態としてフォノン真空状態と 1 フォノン励起状態の二状態を考慮することに対応している。仮に熱浴を二状態ジャンプ確率過程モデル (two-state-jump stochastic model) [77–79] として扱うのであれば、(3.37) の条件は最初から必要ない。しかし、もともとの二状態ジャンプ確率過程モデルには存在しなかった温度効果を取り込めていることは重要である [80, 81]。

3.3 Gauss 白色ノイズ熱浴

この論文では、Ohm 摩擦型スペクトル分布：

$$J^{\text{GW}}(\omega) = \frac{M\zeta}{\pi} \omega \left(= \lim_{\gamma \rightarrow \infty} J^{\text{GM}}(\omega) \right) \quad (3.43)$$

で特徴付けられる Gauss 白色ノイズ熱浴を扱っているわけではないが、後の議論で言及することがあるので少し述べておきたい。Gauss 白色ノイズ熱浴と結合した系の縮約化多体相関関数は、3.1 節に述べた方法に倣えば導出できる。しかし、式 (3.35)–(3.30) の γ を無限大にする極限を考えると、より簡便に得ることができる：

$$\begin{aligned}
 C_{XY\dots ZW}[s_{n-1}, s_{n-2}, \dots, s_1] &= \\
 &\text{Tr}_A \left\{ X(\hat{Q}) \hat{\mathcal{G}}_W[s_{n-1}] Y(\hat{Q}) \hat{\mathcal{G}}_W[s_{n-2}] \dots \hat{\mathcal{G}}_W[s_2] Z(\hat{Q}) \hat{\mathcal{G}}_W[s_1] W(\hat{Q}) \hat{\rho}_W^{\text{eq}} \right\}. \quad (3.44)
 \end{aligned}$$

ただし、Green 関数 $\hat{\mathcal{G}}_W(t)$ の Laplace 変換 $\hat{\mathcal{G}}_W[s]$ は $\hat{G}_{11}[s]$ の極限

$$\hat{\mathcal{G}}_W[s] = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \hat{G}_{11}[s] = \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \hat{\Gamma}_W} \quad (3.45)$$

により定義し、ここに現れる緩和演算子 $\hat{\Gamma}_W$ は極限

$$\hat{\Gamma}_W = - \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \hat{\Phi} \frac{1}{\gamma} \hat{\Theta} \quad (3.46)$$

で得ることができる。また、

$$\hat{\rho}_W^{\text{eq}} = \lim_{s \rightarrow 0} s \hat{\mathcal{G}}_W[s] \hat{\rho}_A^{(0)} \quad (3.47)$$

は Gauss 白色ノイズ熱浴と相関した A 系の平衡状態である。このように、Gauss 白色ノイズ熱浴は Gauss-Markov ノイズ熱浴の速い揺動極限 (fast modulation limit) もしくは運動による先鋭化極限 (motional narrowing limit) である。この極限では、式 (3.35) に寄与する量子コヒーレンスが速い揺動によって完全に破壊されてしまい、その結果、式 (3.35) が式 (3.44) に簡略化されてしまうのである。

Appendix 3A $G_{JK}[s]$ の計算

式 (3.33) または (3.35) を計算するためには、行列 (3.20) の要素を求める必要がある。この目的のために、ここでは次のような一般的な三重対角行列の逆行列を考える：

$$D_0 = \begin{bmatrix} a_0 & b_0 & 0 & 0 & \dots \\ c_0 & a_1 & b_1 & 0 & \ddots \\ 0 & c_1 & a_2 & b_2 & \ddots \\ 0 & 0 & c_2 & c_3 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (3A.1)$$

この行列は、

$$B_n = \begin{bmatrix} b_n & 0 & 0 & \dots \end{bmatrix}, \quad C_n = \begin{bmatrix} c_n & 0 & 0 & \dots \end{bmatrix}^T \quad (3A.2)$$

を用いて、

$$D_n = \left[\begin{array}{c|c} a_n & B_n \\ \hline C_n & D_{n+1} \end{array} \right], \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (3A.3)$$

と漸化式で表すことができることに注意すると、その逆行列は次のように求めることができる [74]:

$$\frac{1}{D_n} = \left[\begin{array}{c|c} z_n & -z_n B_n \frac{1}{D_{n+1}} \\ \hline -\frac{1}{D_{n+1}} C_n z_n & \frac{1}{D_{n+1}} C_n z_n B_n \frac{1}{D_{n+1}} + \frac{1}{D_{n+1}} \end{array} \right]. \quad (3A.4)$$

ここで、

$$z_n \equiv \frac{1}{a_n - B_n \frac{1}{D_{n+1}} C_n}, \quad (3A.5)$$

とした。ただし、分母の行列は、対応する逆行列を表すものとする。したがって、 $J \geq 2, K \geq 2$ に対して、

$$\left(\frac{1}{D_n}\right)_{11} = z_n = \frac{1}{a_n - b_n z_{n+1} c_n}, \quad (3A.6)$$

$$\left(\frac{1}{D_n}\right)_{J1} = \left(\frac{1}{D_{n+1}}\right)_{J-1,1} (-c_n) z_n, \quad (3A.7)$$

$$\left(\frac{1}{D_n}\right)_{1K} = z_n (-b_n) \left(\frac{1}{D_{n+1}}\right)_{1,K-1}, \quad (3A.8)$$

$$\left(\frac{1}{D_n}\right)_{JK} = \left(\frac{1}{D_{n+1}}\right)_{J-1,1} c_n z_n b_n \left(\frac{1}{D_{n+1}}\right)_{1,K-1} + \left(\frac{1}{D_{n+1}}\right)_{J-1,K-1}, \quad (3A.9)$$

が成り立つことが分かる。この式 (3A.6)-(3A.9) を行列 D_0^{-1} の要素に繰り返し用いることにより、次の (1)-(5) が得られる:

(1) $J \geq 2$ に対して、

$$\left(\frac{1}{D_0}\right)_{J1} = \prod_{\alpha=1}^{J-1} \left[z_{J+1-\alpha-1} (-c_{J+1-\alpha-2}) \right] \cdot z_0, \quad (3A.10)$$

(2) $K \geq 2$ に対して、

$$\left(\frac{1}{D_0}\right)_{1K} = z_0 \cdot \prod_{\beta=1}^{K-1} \left[(-b_{\beta-1}) z_{\beta} \right], \quad (3A.11)$$

(3) $J = K \geq 2$ に対して、

$$\left(\frac{1}{D_0}\right)_{JK} = \sum_{L=1}^{J-1} \left\{ \prod_{\alpha=L}^{J-1} \left[z_{J+L-\alpha-1} (-c_{J+L-\alpha-2}) \right] \cdot z_{L-1} \cdot \prod_{\beta=L}^{J-1} \left[(-b_{\beta-1}) z_{\beta} \right] \right\} + z_{J-1}, \quad (3A.12)$$

(4) $J > K \geq 2$ に対して、

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{D_0}\right)_{JK} = & \sum_{L=1}^{K-1} \left\{ \prod_{\alpha=L}^{J-1} \left[z_{J+L-\alpha-1} (-c_{J+L-\alpha-2}) \right] \cdot z_{L-1} \cdot \prod_{\beta=L}^{K-1} \left[(-b_{\beta-1}) z_{\beta} \right] \right\} \\ & + \prod_{\alpha=K}^{J-1} \left[z_{J+K-\alpha-1} (-c_{J+K-\alpha-2}) \right] \cdot z_{K-1}, \end{aligned} \quad (3A.13)$$

(5) $K > J \geq 2$ に対して、

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{D_0}\right)_{JK} = & \sum_{L=1}^{J-1} \left\{ \prod_{\alpha=L}^{J-1} \left[z_{J+L-\alpha-1} (-c_{J+L-\alpha-2}) \right] \cdot z_{L-1} \cdot \prod_{\beta=L}^{K-1} \left[(-b_{\beta-1}) z_{\beta} \right] \right\} \\ & + z_{J-1} \cdot \prod_{\beta=J}^{K-1} \left[(-b_{\beta-1}) z_{\beta} \right], \end{aligned} \quad (3A.14)$$

$N < L$ の場合に対しては、

$$\prod_{\alpha=L}^N \left[z_{J+L-\alpha-1} (-c_{J+L-\alpha-2}) \right] = \prod_{\beta=L}^N \left[(-b_{\beta-1}) z_{\beta} \right] = 1 \quad (3A.15)$$

を要請すると、式 (3A.10)-(3A.14) を

$$\left(\frac{1}{D_0} \right)_{JK} = \sum_{L=1}^{\min(J,K)} \left\{ \prod_{\alpha=L}^{J-1} \left[z_{J+L-\alpha-1} (-c_{J+L-\alpha-2}) \right] \cdot z_{L-1} \cdot \prod_{\beta=L}^{K-1} \left[(-b_{\beta-1}) z_{\beta} \right] \right\} \quad (3A.16)$$

と表すことができる。ただし、

$$z_K = \frac{1}{a_K - b_K \frac{1}{a_{K+1} - b_{K+1} \frac{1}{a_{K+2} - \dots c_{K+1}}}} \quad (3A.17)$$

である。

最後に、 $z_N = \hat{Z}_N[s]$, $a_N = s + i\hat{\mathcal{L}}_A + N\gamma$, $b_N = \hat{\Phi}$, $c_N = (N+1)\hat{\Theta}$ と置くことにより、行列 (3.20) の要素の表式として

$$\hat{G}_{JK}[s] = \sum_{L=1}^{\min(J,K)} \left\{ \frac{(J-1)!}{(L-1)!} \prod_{\alpha=L}^{J-1} \left[\hat{Z}_{J-\alpha+L-1}[s] (-\hat{\Theta}) \right] \cdot \hat{Z}_{L-1}[s] \cdot \prod_{\beta=L}^{K-1} \left[(-\hat{\Phi}) \hat{Z}_{\beta}[s] \right] \right\}, \quad (3A.18)$$

を求めることができた。ただし、

$$\hat{Z}_N[s] = \frac{1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + N\gamma - \hat{\Phi} \frac{N+1}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + (N+1)\gamma - \hat{\Phi} \frac{N+2}{s + i\hat{\mathcal{L}}_A + \dots \hat{\Theta}}}}, \quad (3A.19)$$

であり、 $N < L$ の場合に対して、

$$\prod_{\alpha=L}^N \left[\hat{Z}_{J-\alpha+L-1}[s] (-\hat{\Theta}) \right] = \prod_{\beta=L}^N \left[(-\hat{\Phi}) \hat{Z}_{\beta}[s] \right] = 1 \quad (3A.20)$$

の条件を要請していることに注意されたい。

4 非線形光学応答関数

4.1 非線形分光法

高出力レーザーと物質との強い相互作用により、吸収分光に関係する線形分極 $P^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ だけでなく非線形分極 $P_{NL}(\mathbf{r}, t)$ も誘起される。この $P_{NL}(\mathbf{r}, t)$ の解析的表現を求めることは一般的に不

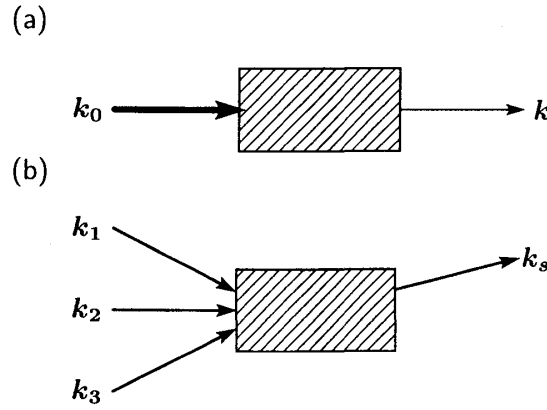


図 4.1: 典型的な分光学的測定法の模式図 [15]。 (a) 吸収分光: 入射ビームが物質によって弱まる。 (b) 四光波混合: 3 個の入射レーザー k_1, k_2, k_3 がコヒーレントなシグナル $k_s = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3$ を発生させる。

可能であるので、分極 $P(\mathbf{r}, t)$ をレーザー場との相互作用 $-\hat{\mu} \cdot E(\mathbf{r}, t)$ で摂動展開しよう:

$$P(\mathbf{r}, t) = P^{(1)}(\mathbf{r}, t) + P_{\text{NL}}(\mathbf{r}, t), \quad (4.1)$$

$$P_{\text{NL}}(\mathbf{r}, t) = P^{(2)}(\mathbf{r}, t) + P^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (4.2)$$

ここで、 $P^{(n)}$ はレーザー場 $E(\mathbf{r}, t)$ に関して n 次の分極であり、双極子 $\hat{\mu}$ の $(n+1)$ 体相関関数で定義される n 次の応答関数

$$R^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \left\langle \left[\left[[\hat{\mu}(t_n + t_{n-1} + \dots + t_1), \hat{\mu}(t_{n-1} + \dots + t_1)], \dots \right], \hat{\mu}(t_1) \right], \hat{\mu}(0) \right] \right\rangle \quad (4.3)$$

を用いて、

$$P^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \dots \int_0^\infty dt_1 R^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) \times E(\mathbf{r}, t - t_n) E(\mathbf{r}, t - t_n - t_{n-1}) \dots E(\mathbf{r}, t - t_n - t_{n-1} - \dots - t_1) \quad (4.4)$$

と表すことができる。ただし、 $\hat{\mu}(t)$ は $\hat{\mu}$ の Heisenberg 表示である。

ここで、非線形分極 $P_{\text{NL}}(\mathbf{r}, t)$ の低次の項に関わる種々の非線形分光技術について簡単にまとめておこう。代表的な技術に「多光波混合」というものがある。 $(n+1)$ 波混合過程は、 n 個の入射レーザーパルスが物質と相互作用した結果、新たなコヒーレントシグナル (n 個目の光) が放射される過程である。 n 個のパルスから成る入射レーザー場を次の形で表そう:

$$E(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^n \left[E_j(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - i\omega_j t} + E_j^*(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + i\omega_j t} \right]. \quad (4.5)$$

ただし、 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n$ は入射パルスの波数ベクトルであり、 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ は対応するキャリア振動数である。 n 個の入射パルスが物質と相互作用した結果 n 次の分極 $P^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ を作り出し、

この $P^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ が新しい電場を放射するわけである。いま、(4.5) を (4.4) に代入すると、 n 次の分極 $P^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ は、入射パルスの波数およびキャリア振動数の線形結合

$$\mathbf{k}_s = \pm \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3 \pm \cdots \pm \mathbf{k}_n, \quad (4.6)$$

$$\omega_s = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \pm \cdots \pm \omega_n \quad (4.7)$$

で与えられる \mathbf{k}_s, ω_s を用いて

$$P^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}_s} P_{\mathbf{k}_s}^{(n)}(t) e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - i\omega_s t} \quad (4.8)$$

のように展開できる。したがって、放射されるシグナルの方向、すなわち、式 (4.6) に現れる符号の選び方によって、異なる過程を空間的に分離して観測できるのである。

式 (4.2) 中の最低次項 $P^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ に起因する非線形分光効果として、第二高調波発生 (Second Harmonic Generation; SHG) や和周波発生 (Sum Frequency Generation; SFG) などがある。しかし、2 次の分極 (一般的には偶数次の分極) $P^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ は、表面や界面など反転対称性が無い系では測定できるが、反転対称性を持つ等方的な物質に対しては 0 になってしまう。ゆえに、一般の等方性のある物質に適用できる非線形分光法で最低次のものは $P^{(3)}(\mathbf{r}, t)$ による 3 次の分光法ということになる。

3 次の非線形分極 $P^{(3)}(\mathbf{r}, t)$ に関する四光波混合過程は、現在の非線形光学現象の研究において中心的な役割を果たしている。この $P^{(3)}(\mathbf{r}, t)$ を関わる非線形分光技術は非常に多い。例えば、光カー効果 (Optical Ker Effect; OKE)、第三高調波発生 (Third Harmonic Generation; THG)、フォトンエコー、過度回折格子 (Transient Grating; TG)、コヒーレント反ストークスラマン散乱 (Coherent Anti-stokes Raman Scattering; CARS)、ホールバーニング、パンププローブなどは全てそうである [15]。

4.2 Double-sided Feynman ダイアグラム

3 次の応答関数

$$R^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \left\langle \left[\left[\hat{\mu}(t_3 + t_2 + t_1), \hat{\mu}(t_2 + t_1) \right], \hat{\mu}(t_1) \right], \hat{\mu}(0) \right] \right\rangle \quad (4.9)$$

は交換子が 3 回入れ子になっている。1 つの交換子から 2 個の項が生ずるから、(4.9) は $2^3 = 8$ 個の項に展開することができる：

$$R^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \sum_{n=1}^4 \left[R_n(t_3, t_2, t_1) + R_n^*(t_3, t_2, t_1) \right]. \quad (4.10)$$

これは、図 4.2 に示したように、演算子 $(i/\hbar)\hat{\mu}$ が密度演算子の左 (ケット) に作用するか右 (ブラ) に作用するかの選び方によっている。式 (4.10) の物理的意味は double-sided Feynman ダイアグラム [15] を利用すると容易に理解できる。また、このダイアグラムは、高次の分極を計算する上での種々の項や係数、相互作用の順番などを間違わないようにするために非常に便利なものである。Double-sided Feynman ダイアグラムは次の規則に従って書く (図 4.3 を参照)：

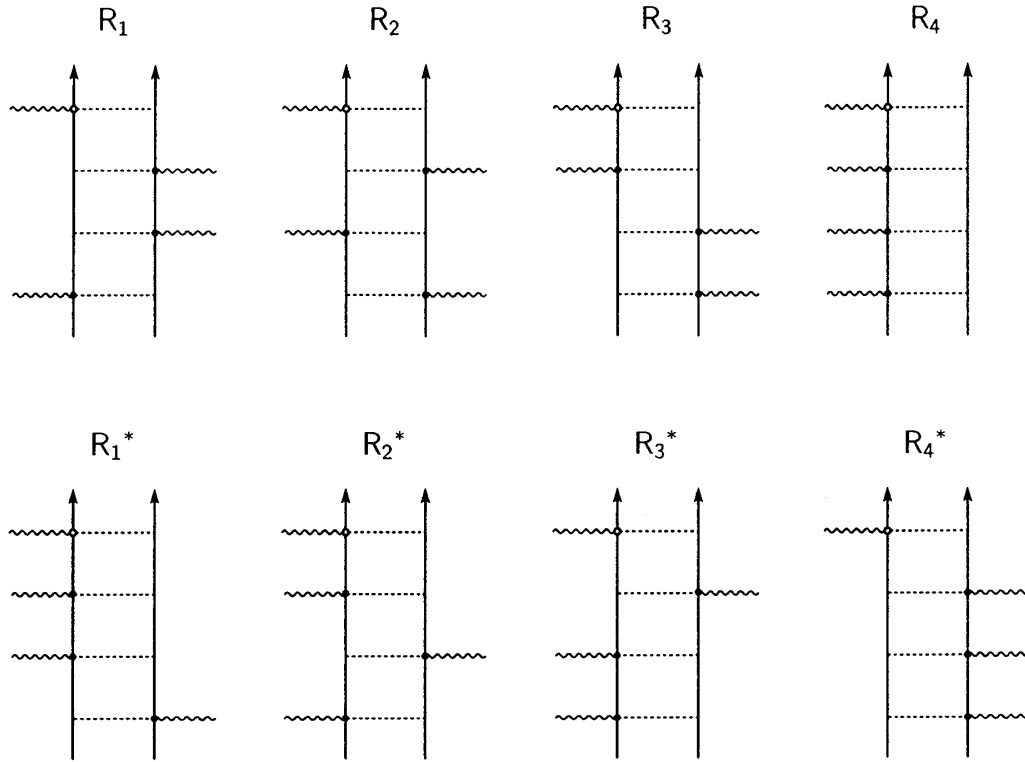


図 4.2: 8 個の Liouville 経路: 三重の交換子 (4.9) で表される 3 次応答関数 $R^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$ を展開して得られる 8 項 (式 (4.10) を参照) と、それぞれに対応する密度行列の時間発展。ここで、密度行列は二本の鉛直線で表されている: 左側の線がケットの時間発展を、右側の線がブラの時間発展である。時間は、矢印が示しているように下から上に流れる。波線は、レーザー場との相互作用 $(i/\hbar)\hat{\mu}$ を表す。

- 1° 密度演算子を 2 本の鉛直線で表す。左側の直線がケットを、右側の直線がブラを表す。
 - 2° 1° で描いた鉛直線の下から上に時間発展する。
 - 3° 入射レーザー場との相互作用を、斜めの実線矢印 (または斜めの波線矢印) で表す。このとき、 $E_j \exp(-i\omega_j t + i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})$ を表す矢印は右上がりに書き、 \mathbf{k}_j (または $-\omega_j$) でラベルする。また、 $E_j^* \exp(i\omega_j t - i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})$ を表す矢印は左上がりに書き、 $-\mathbf{k}_j$ (または $+\omega_j$) でラベルする。
 - 4° 放射されるシグナルの波数ベクトル \mathbf{k}_s (または振動数 ω_s) は 4° で書き込んだラベルの和となる。
 - 5° 各ダイアグラムの全体には符号因子 $(-1)^n$ を掛ける。ここで、 n は右の鉛直線 (すなわちブラ) とレーザー場との相互作用の回数である。これは、交換子の計算 (4.9) において、双極子 $\hat{\mu}$ が右から作用するとマイナス符号が生じるためである。
- 4° における矢印の向きとラベルとの関係は、量子電気力学 [82] において $+\mathbf{k}_j$ (対応する振動数は負: $-\omega_j$) は光子消滅演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}_j}$ に結びつき、 $-\mathbf{k}_j$ (対応する振動数は正: $+\omega_j$) は光子

$$\underline{k_s = -k_1 + k_2 + k_3}$$

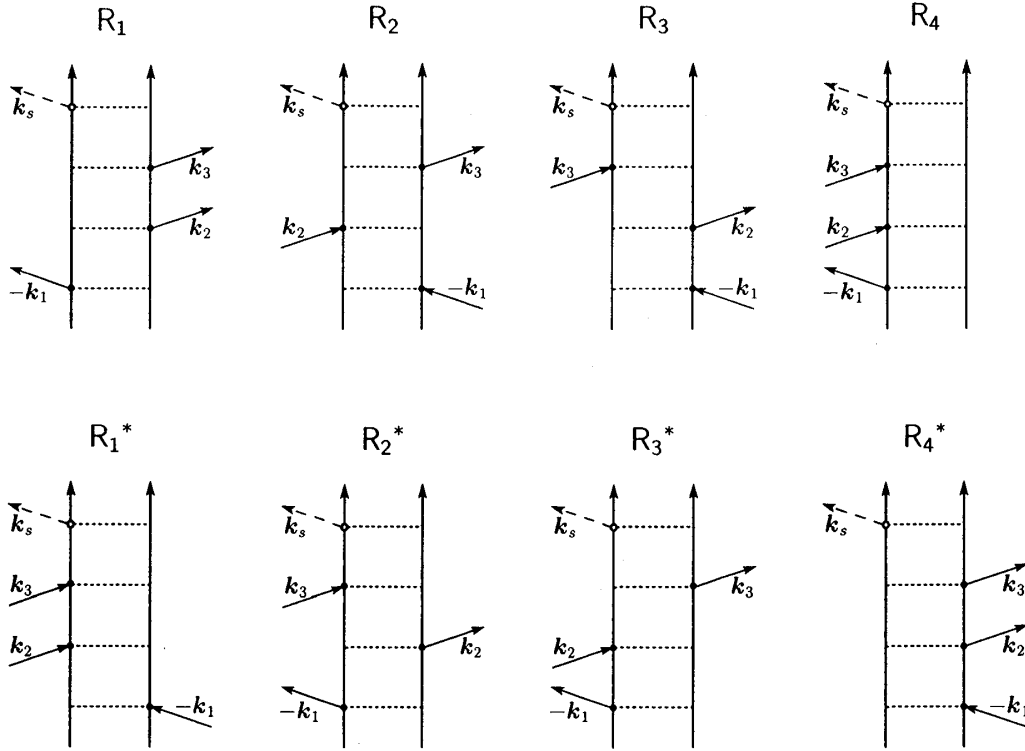


図 4.3: 四光波混合により $k_s = -k_1 + k_2 + k_3$ の方向に放射されるシグナルを表す double-sided Feynman ダイアグラム。原理的には、8つのダイアグラムが表している全ての量子過程が存在可能であるが、系と光との相互作用に関する回転波近似のために、8つのうちの幾つかだけが支配的となる。

生成演算子 $\hat{a}_{k_j}^\dagger$ に結びつくことに注意すると、物理的に明白である。

4.3 3次の赤外応答関数

外場として与えた赤外レーザー $E(\mathbf{r}, t)$ に対する分子振動系の応答は、多体相関関数で記述することができる。 $E(\mathbf{r}, t)$ について3次の項を考えると、A系の分極 $P^{(3)}(t)$ は

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 R_{\text{IR}}^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \times E(\mathbf{r}, t - t_3) E(\mathbf{r}, t - t_3 - t_2) E(\mathbf{r}, t - t_3 - t_2 - t_1) \quad (4.11)$$

で与えられる [15]。ここで、 $R_{\text{IR}}^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$ は3次の赤外応答関数で、次の式のように双極子演算子 $\mu(\hat{Q})$ の四体相関関数で表すことができる：

$$R_{\text{IR}}^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \text{Tr} \left\{ \left[\left[\hat{\mu}(t_3 + t_2 + t_1), \hat{\mu}(t_2 + t_1) \right], \hat{\mu}(t_1) \right], \hat{\mu}(0) \right] \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\} \quad (4.12)$$

$$= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \text{Tr} \left\{ \hat{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \left[\hat{\mu}(t_2 + t_1), \left[\hat{\mu}(t_1), \left[\hat{\mu}(0), \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right] \right] \right] \right\}. \quad (4.13)$$

ただし、 $\hat{\mu}(t)$ は $\mu(\hat{Q})$ の Heisenberg 表示 $e^{i\hat{H}_{\text{tot}}t/\hbar}\mu(\hat{Q})e^{-i\hat{H}_{\text{tot}}t/\hbar}$ であり、 $\hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} = e^{-\beta\hat{H}_{\text{tot}}}/\text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}_{\text{tot}}}\}$ は全系の熱平衡密度演算子である。

以降に現れる表式を簡単にするために、久保 [83, 84] に倣い次の記法を導入しよう：

$$\hat{\theta}^\times \hat{f} \equiv [\hat{\theta}, \hat{f}], \quad (4.14)$$

すなわち、超演算子 (superoperator) $\hat{\theta}^\times$ は被演算子 \hat{f} に対して交換関係 $[\hat{\theta}, \hat{f}]$ を構成する。この超演算子 $\hat{\theta}^\times$ に対して、次の定理が成り立つ：

$$\begin{aligned} e^{\hat{\theta}^\times} \hat{f} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{\theta}^\times)^n \hat{f} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{[\hat{\theta}, [\hat{\theta}, \dots, [\hat{\theta}, \hat{f}] \dots]]}_{n \text{ 個の } \hat{\theta}} \\ &= e^{\hat{\theta}} \hat{f} e^{-\hat{\theta}}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

この記法を用いると、赤外応答関数 (4.13) は

$$R_{\text{IR}}^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \text{Tr} \left\{ \mu(\hat{Q}) e^{-i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}}t_3} \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times e^{-i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}}t_2} \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times e^{-i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}}t_1} \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\} \quad (4.16)$$

と変形できる。ここで、 $i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} \equiv (i/\hbar)\hat{H}_{\text{tot}}^\times$ は全系の Liouville 演算子である。

ここで、 $R_{\text{IR}}^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$ の 3 次元 Laplace 変換を考えることにしよう：

$$R_{\text{IR}}^{(3)}[s_3, s_2, s_1] = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 e^{-s_3t_3 - s_2t_2 - s_1t_1} R_{\text{IR}}^{(3)}(t_3, t_2, t_1). \quad (4.17)$$

すると、式 (4.16) は

$$R_{\text{IR}}^{(3)}[s_3, s_2, s_1] = \text{Tr} \left\{ \mu(\hat{Q}) \frac{1}{s_3 + i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}}} \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times \frac{1}{s_2 + i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}}} \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times \frac{1}{s_1 + i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}}} \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\} \quad (4.18)$$

と変換される。ただし、分母の演算子 $1/\hat{\theta}$ は逆演算子 $\hat{\theta}^{-1}$ を意味することに注意されたい。

レーザー場は、双極子 $\mu(Q)$ を通して A 系とのみ相互作用すると仮定しているので、光学過程について縮約化した記述が可能となる。前節で述べた方法で、(4.18) の光学的に不活性な熱浴自由度を縮約すると、 A 系の縮約化応答関数として

$$\begin{aligned} R_{\text{IR}}^{(3)}[s_3, s_2, s_1] &= \sum_{J=1}^{\infty} \sum_{K=1}^{\infty} \sum_{L=1}^{\infty} \text{Tr}_A \left\{ \mu(\hat{Q}) \hat{G}_{1J}[s_3] \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times \hat{G}_{JK}[s_2] \right. \\ &\quad \left. \times \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times \hat{G}_{KL}[s_1] \frac{i}{\hbar} \mu(\hat{Q})^\times \hat{\rho}_{L-1}^{\text{eq}} \right\} \end{aligned} \quad (4.19)$$

を得ることができる。

5 散逸性量子トンネル過程の二次元赤外シグナル

本節と次節では、凝縮相中プロトン移動反応における散逸性量子トンネル過程に対する二次元赤外分光シグナルを議論する。

室温において非断熱極限の条件 (2.4) が成立する系として、 $Q_0 = 0.76 a_0$, $U_0 = 2500 \text{ cm}^{-1}$ の場合を考えよう。これらのパラメータは、図 2.2 に示したような一対のトンネル分裂準位を生じさせ、そのエネルギー分裂の大きさは $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ となる。ただし、簡単のため、 $\omega_{21} = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{30} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ とおいている。

ここからは、次の周波数領域で二次元赤外分光シグナルを計算することにしよう：

$$\omega_{21} \lesssim \Omega \lesssim \omega_{30}. \quad (5.1)$$

系の双極子モーメント $\mu(Q)$ が反応座標 Q の 1 次関数すなわち $\mu(Q) = \mu_0 Q$ で近似できると仮定すると、双極子演算子 $\mu(\hat{Q})$ は、

$$\mu(\hat{Q}) \approx \mu_0 \sum_{j=0,1} \sum_{k=0,1} Q_{2j+1,2k} (|2j+1\rangle\langle 2k| + |2k\rangle\langle 2j+1|) \quad (5.2)$$

と表現することができる。ただし、任意の演算子 \hat{O} に対してその行列要素 $\langle j|\hat{O}|k\rangle$ を O_{jk} と略記した。また、ポテンシャルの対称性により、 $Q_{2j-1,2j-1}$, $Q_{2k,2k}$ が 0 になることを用いたことに注意されたい。さらに、室温ですら $j \geq 2$, $j \neq k$ に対して $\exp(-\beta\hbar|\omega_{jk}|) \ll 1$ が成り立つことに注意すると、トンネル分裂準位 $|0\rangle$, $|1\rangle$ 以外の準位間に熱的な遷移は存在しないと近似するのは妥当であると考えられる。したがって、式 (2.7) 中の $V(\hat{Q})$ は

$$\begin{aligned} V(\hat{Q}) &= K_{LL} \sum_{j,k} Q_{jk} |j\rangle\langle k| + \frac{K_{SL}}{2} \sum_{j,k} Q_{jk}^2 |j\rangle\langle k| \\ &\approx K_{LL} Q_{10} (|1\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 1|) + \frac{K_{SL}}{2} \sum_j Q_{jj}^2 |j\rangle\langle j|. \end{aligned} \quad (5.3)$$

近似することができる。この式 (5.3) により、 $N \geq 1$ に対して $\hat{\rho}_N^{\text{eq}} = 0$ を示すことができる。

式 (5.2) と (5.3) を用いると、対称二連井戸ポテンシャル (2.1) で特徴付けられる系 A を、 $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ から成る 4 準位系 [79] として取り扱うことが可能となる。このとき、任意の演算子は、Liouville 空間において、 $\{|jk\rangle\rangle\}_{0 \leq j,k \leq 3} \equiv \{|j\rangle\langle k|\}_{0 \leq j,k \leq 3}$ を基底とする $4^2 \times 4^2$ 行列で表現される。ところで、二次元赤外分光法または非線形振動分光法では、レーザーパルスとの複数回相互作用による多量子遷移過程が存在するため $|3\rangle$ よりも高いエネルギー準位も考慮に入れる必要がある。しかし、上記の仮定の下では、そのような多量子コヒーレンスにより生じるスペクトルピークは時間依存せず、他の時間依存する重要なピークから容易に分離できる。また、以下の議論では、そのようなピークは本質的な役割を果たさない。ゆえに、4 準位だけに議論を限定する。

5.1 熱的励起・緩和過程の直接観測

ここからは、3 個のレーザーパルス

$$E_j(\mathbf{r}, t) = \overline{E_j}(t) \left(e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - i\omega_j t} + e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + i\omega_j t} \right) \quad (j = 1, 2, 3) \quad (5.4)$$

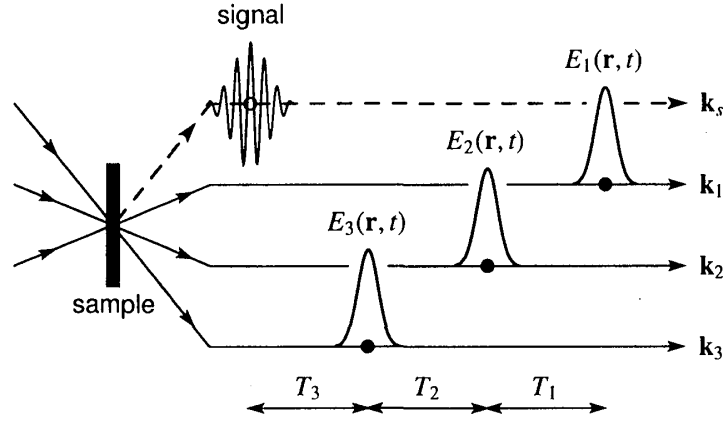


図 5.1: 3 次の赤外分光実験のパルス配置 (四光波混合)。系は、最初にパルス $E_1(\mathbf{r}, t)$ と相互作用し、次に二番目のパルス $E_2(\mathbf{r}, t)$ と、最後に三番目のパルス $E_3(\mathbf{r}, t)$ と相互作用する。 T_1 , T_2 , T_3 はそれぞれ第一遅延時間、第二遅延時間、そして第三遅延時間を表している。

から成る入射レーザー場

$$E(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^3 E_j(\mathbf{r}, t) \quad (5.5)$$

を考えることにする。ただし、 \mathbf{k}_j と ω_j はそれぞれ波数ベクトルとキャリア振動数であり、 $\overline{E}_j(t)$ は j 番目の入射パルスの時刻 t における波形を表す包絡線である。

本来ならば、レーザーパルスの時間幅とスペクトル広がり [85, 86]、そして位相整合条件に対するその影響 [87] を適切に取り扱うべきなのではあるが、ここでは、議論の簡単化のために、レーザーパルスをデルタ関数 $\delta(t)$ で近似するインパルス極限を考える：

$$\overline{E}_1(t) = \delta(t - (t_m - T_3 - T_2 - T_1)), \quad (5.6)$$

$$\overline{E}_2(t) = \delta(t - (t_m - T_3 - T_2)), \quad (5.7)$$

$$\overline{E}_3(t) = \delta(t - (t_m - T_3)). \quad (5.8)$$

このとき、 $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$ の方向で測定される分極 (4.11) は、 $\omega_s = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ と

$$P_{\mathbf{k}_s}^{(3)} = e^{i(\omega_3 - \omega_2 + \omega_1)T_3} e^{-i(\omega_2 - \omega_1)T_2} e^{i\omega_1 T_1} \mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1) \quad (5.9)$$

を用いて、

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, t_m) = e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - i\omega_s t_m} P_{\mathbf{k}_s}^{(3)} \quad (5.10)$$

と表すことができる。ここで、3 個の入射パルスのキャリア振動数はすべて $(\omega_{21} + \omega_{30})/2 = 2500 \text{ cm}^{-1}$ にチューンされているものとしよう。すると、応答関数 $\mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1)$ は、次の double-

sided Feynman ダイアグラムで表現されるような Liouville 経路の和として与えられる:

$$R_1 = \sum_{j,k=0,1} \left[\begin{array}{c} \text{bra} \\ \leftarrow \begin{array}{ccccccc} j & j & k & 3-k & k & j & j \end{array} \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \begin{array}{ccccccc} j & 3-j & 3-j & 3-j & j & j & j \end{array} \\ \leftarrow \text{ket} \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ k_s \quad \quad \quad k_1 \end{array} \right] , \quad (5.11)$$

$$R_4 = \sum_{i,j,k,f=0,1} \left[\begin{array}{c} \text{bra} \\ \leftarrow \begin{array}{ccccccc} f & f & k & k & j & j & i & i \end{array} \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \begin{array}{ccccccc} f & 3-f & f & i & 3-i & i & i \end{array} \\ \leftarrow \text{ket} \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ k_s \quad \quad \quad k_3 \quad \quad \quad -k_2 \quad \quad \quad k_1 \end{array} \right] . \quad (5.12)$$

これらのダイアグラムでは、下の水平線がケットの、上の水平線がブラの時間発展（右から左へ）を表している。斜めの矢印は、レーザーパルス場との相互作用を示している。例えば、ダイアグラム (5.11) は次のように解釈する: 最初に系はポピュレーション状態 $|j\rangle\langle j|$ ($j = 0, 1$) にある。時刻 $t = t_m - T_3 - T_2 - T_1$ にケット $|j\rangle$ が1番目のパルス $+k_1$ と相互作用し、系はコヒーレンス状態 $|3-j\rangle\langle j|$ に変えられる。その後の時間 T_1 の間に、熱浴との結合によりブラ $\langle j|$ が $\langle k|$ ($k = 0, 1$ かつ $k \neq j$) に変わる可能性がある。この過程は、熱浴誘起コヒーレンス移動 (bath-induced coherence transfer) $|3-j\rangle\langle j| \rightarrow |3-j\rangle\langle k|$ ($k \neq j$) と呼ばれるものである。次に時刻 $t = t_m - T_3 - T_2$ にブラ $\langle k|$ が2番目のパルス $-k_2$ と相互作用し、その後の時間 T_2 の間に系は $|3-j\rangle\langle 3-k|$ の状態にある。以降は同様に解釈できる。当然のことながら、ダイアグラム (5.12) も全く同様に解釈できるのであるが、そこでは、時間 T_2 の間にコヒーレンス移動だけでなく熱浴誘起コヒーレンス・ポピュレーション転換 (bath-induced conversion from coherence to population) $|i\rangle\langle j| \rightarrow |f\rangle\langle k|$ ($i \neq j$ かつ $f = k$) が現れている [34]。

以下で議論する二次元赤外シグナルは $-\mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1)$ の T_1, T_3 に関する二次元 Fourier 変換

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(\Omega_3, T_2, \Omega_1) &\equiv \int_0^\infty dT_3 \int_0^\infty dT_1 e^{i\Omega_3 T_3 + i\Omega_1 T_1} \mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} ds_2 e^{s_2 T_2} \mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}[-i\Omega_3, s_2, -i\Omega_1] \end{aligned} \quad (5.13)$$

の虚部である:

$$S(\Omega_1, \Omega_3; T_2) = \text{Im} \left[-\mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(\Omega_3, T_2, \Omega_1) \right]. \quad (5.14)$$

式 (5.13) において、被積分関数の全ての特異点が積分経路の左側に来るように定数 c を選んでいる。

図 5.2 に、熱浴の二状態近似を用いて計算した $S(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ の3次元プロットを示す。温度は $T = 300 \text{ K}$ である。トンネルによるエネルギー分裂の大きさ $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ ($2\pi/\omega_{10} = 1.66 \text{ ps}$) に対して、(a) $\omega_{10}T_2 = 0$ 、(b) $\omega_{10}T_2 = 0.1$ 、(c) $\omega_{10}T_2 = 0.4$ 、(d) $\omega_{10}T_2 = 3$ である。また、LL 結合強度、SL 結合強度そして熱浴ノイズの相関時間は、それぞれ、

$$\zeta_{\text{LL}} = 2\omega_{10}, \quad \zeta_{\text{SL}}' = 1, \quad \tau_c = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{6\omega_{10}}, \quad (5.15)$$

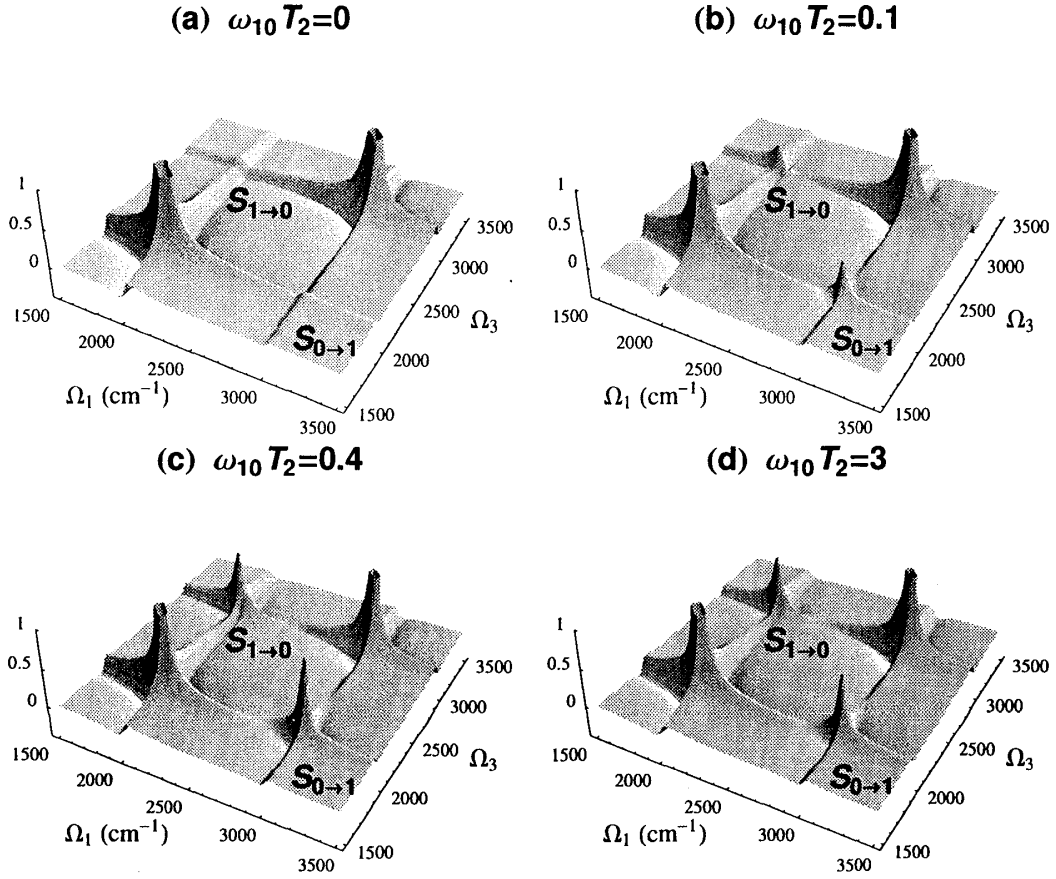


図 5.2: 図 2.2 に描いた系に対して、熱浴の二状態近似を用いて計算した二次元赤外分光シグナル $S(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ 。系の遷移振動数は、 $\omega_{21} = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{30} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, そして $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ ($1/\omega_{10} = 1.66 \text{ ps}$) である。また、系と熱浴との相互作用パラメータは、 $\zeta_{\text{LL}} = 2\omega_{10}$, $\zeta_{\text{SL}}' = 1$, $\gamma = 6\omega_{10}$, $\beta = 2.41 \times 10^{20}$ (300 K) に選んでいる。各プロットは、位置 $(\Omega_1, \Omega_3) = (3000, 2000) \text{ cm}^{-1}$ のシグナル $S(3000, 2000; T_2)$ の最大値が 1 となるように規格化してある。

と選んだ。ここで、SL 結合強度 ζ_{SL} に対して無次元化 SL 結合強度を $\zeta_{\text{SL}}' = \hbar\zeta_{\text{SL}}/(M\omega_{10}^2)$ によって導入している。図 5.2 から明らかなように、最初 ($\omega_{10}T_2 = 0$) に何も観測されない $(\Omega_1, \Omega_3) = (\omega_{30}, \omega_{21})$, $(\omega_{21}, \omega_{30})$ 付近に、時間の経過とともに非対角ピーク $S_{0 \rightarrow 1}$ と $S_{1 \rightarrow 0}$ が現れ始め、そのまま成長し続ける。これらのピークは、式 (5.12) の $(i, f) = (0, 1), (1, 0)$ 項が原因である。したがって、これらのピーク強度 $S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$, $S_{1 \rightarrow 0}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ は次のように表すことができる:

$$S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2) = C \sum_{J,K=1}^{\infty} \sum_{j,k=0,1} \text{Re} \left[\left\langle \left\langle 21 \left| \hat{G}_{1J}[-i\Omega_3] \right| 2j \right\rangle \right\rangle \times \left\langle \left\langle 1j \left| \hat{G}_{JK}(T_2) \right| 0k \right\rangle \right\rangle \left\langle \left\langle 3k \left| \hat{G}_{K1}[-i\Omega_1] \right| 30 \right\rangle \right\rangle \right] (\rho_0^{\text{eq}})_{00}, \quad (5.16)$$

そして、

$$S_{1 \rightarrow 0}(\Omega_1, \Omega_3; T_2) = C \sum_{J,K=1}^{\infty} \sum_{j,k=0,1} \text{Re} \left[\left\langle \left\langle 30 \left| \hat{G}_{1J}[-i\Omega_3] \right| 3j \right\rangle \right\rangle \right]$$

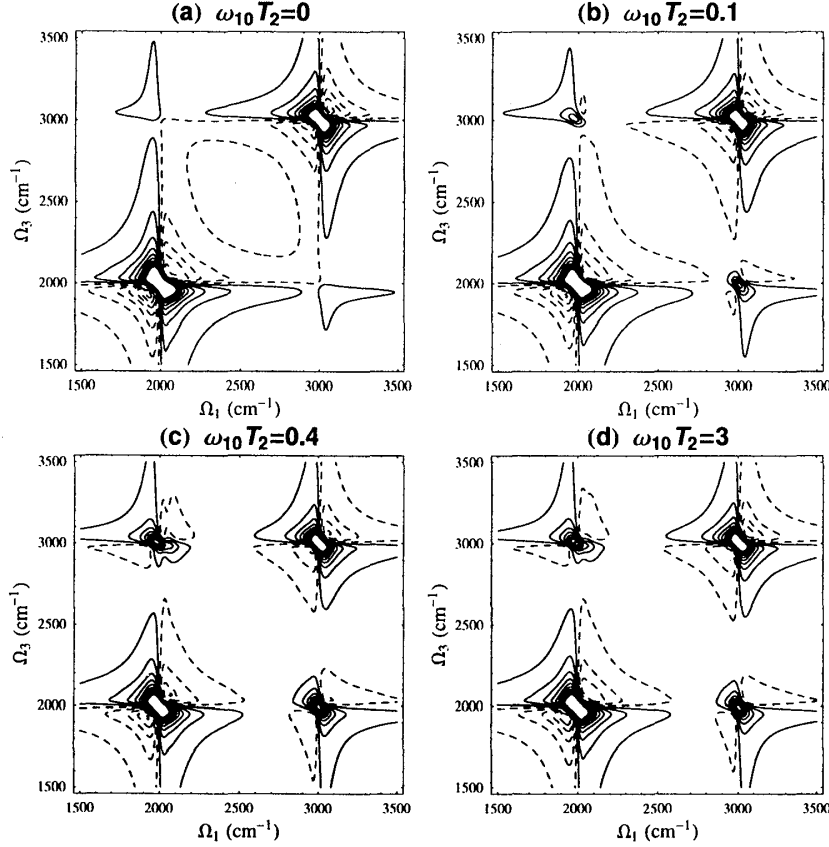


図 5.3: 図 5.2 の等高線図。実線の等高線は 0.1, 0.2, ..., 1 で描かれ、破線の等高線は -0.1, -0.2, ..., -1 で描かれている。

$$\times \left\langle \left\langle 0j \left| \hat{G}_{JK}(T_2) \right| 1k \right\rangle \left\langle 2k \left| \hat{G}_{K1}[-i\Omega_1] \right| 21 \right\rangle \right\rangle \left(\rho_0^{\text{eq}} \right)_{11}. \quad (5.17)$$

ここで、 $C \equiv \mu_0^4 Q_{30}^2 Q_{21}^2 / \hbar^3$ であり、 $\hat{G}_{JK}[s]$ の逆 Laplace 変換を $\hat{G}_{JK}(t)$ とした。また、Hilbert 空間における演算子 $|j\rangle\langle k|$ を表す Liouville 空間のベクトル $|jk\rangle$ を導入している（本節末 Appendix を参照）。 $|mn\rangle$ の Hermite 共役は $\langle mn|$ で表し、それらの内積は $\langle jk|mn\rangle = \text{Tr}[|k\rangle\langle j|m\rangle\langle n|]$ によって定義する。二次元シグナル $S(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ のこのような振る舞いは、主にトンネル分裂準位間 $|0\rangle\langle 0| \leftrightarrow |1\rangle\langle 1|$ におけるポピュレーションの熱的遷移によるものである。このことを説明するために、Gauss 白色ノイズ熱浴と線形に結合した系 ($K_{\text{LL}} = 1$ かつ $K_{\text{SL}} = 0$) の二次元赤外シグナルを考えよう。この場合には、式 (3.44)-(3.46) を用いて、 $S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$, $S_{1 \rightarrow 0}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ の簡単な表現を求めることができる:

$$S_{0 \rightarrow 1}^{\text{W}}(\Omega_1, \Omega_3; T_2) = \frac{C \langle \langle 11 | \hat{\mathcal{G}}_{\text{W}}(T_2) | 00 \rangle \rangle}{\text{Re} [F^{(30)}(\Omega_1) F^{(21)}(\Omega_3)]} (\rho_{\text{W}}^{\text{eq}})_{00}, \quad (5.18)$$

$$S_{1 \rightarrow 0}^{\text{W}}(\Omega_1, \Omega_3; T_2) = \frac{C \langle \langle 00 | \hat{\mathcal{G}}_{\text{W}}(T_2) | 11 \rangle \rangle}{\text{Re} [F^{(21)}(\Omega_1) F^{(30)}(\Omega_3)]} (\rho_{\text{W}}^{\text{eq}})_{11}. \quad (5.19)$$

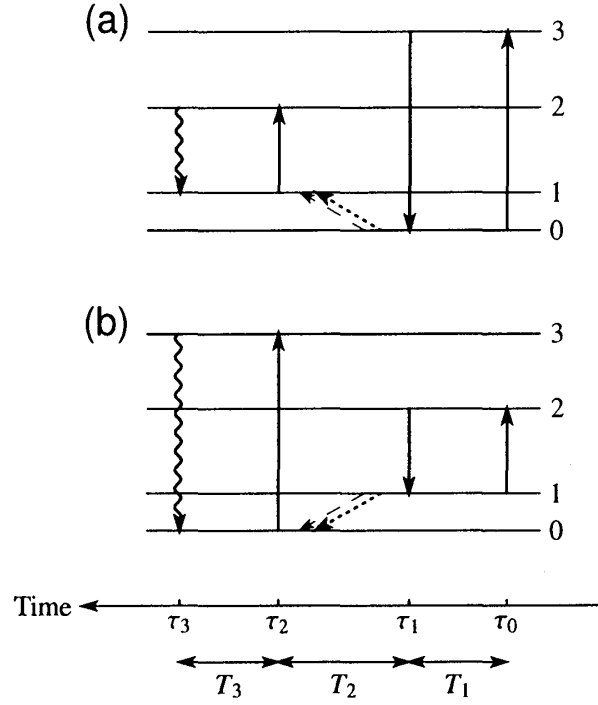


図 5.4: 非対角ピークに寄与する項を表すエネルギー準位ダイアグラム。ダイアグラム (a) ではシグナル $S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ に寄与する励起過程 $0 \rightarrow 1$ が見られ、ダイアグラム (b) ではシグナル $S_{1 \rightarrow 0}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ の原因となる緩和過程 $1 \rightarrow 0$ が存在する。

ここで、

$$\langle\langle 11 | \hat{\mathcal{G}}_W(t) | 00 \rangle\rangle = (1 - e^{-2\alpha\zeta t})n_-, \quad (5.20)$$

$$\langle\langle 00 | \hat{\mathcal{G}}_W(t) | 11 \rangle\rangle = (1 - e^{-2\alpha\zeta t})n_+ \quad (5.21)$$

はそれぞれ $|0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 1|$, $|1\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0|$ 方向のポピュレーションの遷移確率であり、

$$(\rho_W^{\text{eq}})_{00} = n_+, \quad (\rho_W^{\text{eq}})_{11} = n_- \quad (5.22)$$

は演算子 $\hat{\rho}_W^{\text{eq}}$ の行列要素である。また、

$$F^{(30)}(\Omega) \equiv i(\Omega - \omega_{30}) - \alpha\zeta n_-, \quad (5.23)$$

$$F^{(21)}(\Omega) \equiv i(\Omega - \omega_{21}) - \alpha\zeta n_+, \quad (5.24)$$

$$\alpha \equiv \frac{2MQ_{10}^2}{\beta\hbar^2}, \quad n_{\pm} \equiv \frac{2 \pm \beta\hbar\omega_{10}}{4} \quad (5.25)$$

と置いた。式 (5.18) と (5.19) から、非対角ピーク強度の表式が得られる:

$$S_{0 \rightarrow 1}^W(\omega_{30}, \omega_{21}; T_2) = \frac{C}{\alpha^2 \zeta^2 n_+ n_-} \langle\langle 11 | \hat{\mathcal{G}}_W(T_2) | 00 \rangle\rangle (\rho_W^{\text{eq}})_{00}, \quad (5.26)$$

$$S_{1 \rightarrow 0}^W(\omega_{21}, \omega_{30}; T_2) = \frac{C}{\alpha^2 \zeta^2 n_+ n_-} \langle\langle 00 | \hat{\mathcal{G}}_W(T_2) | 11 \rangle\rangle (\rho_W^{\text{eq}})_{11}. \quad (5.27)$$

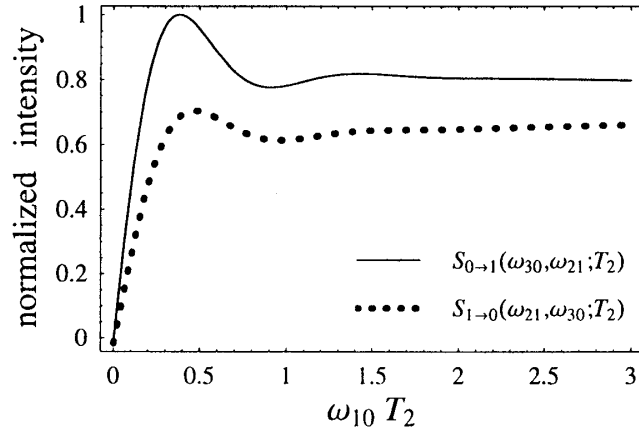


図 5.5: 図 5.2 の非対角ピーク強度の時間 (T_2) 依存性。 $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ に対して $2\pi/\omega_{10} = 1.66 \text{ ps}$ である。実線が、励起過程 $|0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 1|$ に対応する $S_{0 \rightarrow 1}(\omega_{30}, \omega_{21}; T_2)$ のピーク強度を表し、点線が緩和過程 $|1\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0|$ に対応する $|1\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0|$ のピーク強度を表している。図 5.6 で説明するコヒーレンス移動やコヒーレンス-ポピュレーション転換の寄与も存在するため、実線と点線は一致しない。

これらの式から明らかなように、ポピュレーションの熱的励起 $|0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 1|$ と緩和 $|1\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0|$ が、それぞれ、非対角ピーク $S_{0 \rightarrow 1}^W(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ と $S_{1 \rightarrow 0}^W(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ の成長を引き起こしていることが理解できる。さらに特筆すべきことは、詳細釣り合い

$$\langle\langle 11 | \hat{\mathcal{G}}_W(T_2) | 00 \rangle\rangle (\rho_W^{\text{eq}})_{00} = \langle\langle 00 | \hat{\mathcal{G}}_W(T_2) | 11 \rangle\rangle (\rho_W^{\text{eq}})_{11} \quad (5.28)$$

の帰結として、両者の強度が T_2 の値によらず等しくなるということである:

$$S_{0 \rightarrow 1}^W(\omega_{30}, \omega_{21}; T_2) = S_{1 \rightarrow 0}^W(\omega_{21}, \omega_{30}; T_2). \quad (5.29)$$

次に図 5.5 は、図 5.2 の $S_{0 \rightarrow 1}(\omega_{30}, \omega_{21}; T_2)$ と $S_{1 \rightarrow 0}(\omega_{21}, \omega_{30}; T_2)$ を T_2 の関数としてプロットしたものである。このグラフは、我々のモデルでは 2 つの非対角ピークの強度は一致していないことを示している:

$$S_{0 \rightarrow 1}(\omega_{30}, \omega_{21}; T_2) \neq S_{1 \rightarrow 0}(\omega_{21}, \omega_{30}; T_2). \quad (5.30)$$

これは、Gauss-Markov ノイズ熱浴と非線形に結合した系 ($K_{\text{SL}} \neq 0$) に対する非対角ピークの成長は、ポピュレーションの熱的遷移だけではなく、コヒーレンス移動 $|j\rangle\langle k| \rightarrow |l\rangle\langle m|$ ($j \neq k, l \neq m$) やコヒーレンス-ポピュレーション転換 $|j\rangle\langle k| \rightarrow |n\rangle\langle n|$ ($j \neq k$) とその逆 $|n\rangle\langle n| \rightarrow |j\rangle\langle k|$ ($j \neq k$) のような他の過程によっても引き起こされているからである (図 5.6 参照)。前節でも述べたように、SL 結合項が存在しない Gauss 白色ノイズ熱浴の場合では、コヒーレンス移動やコヒーレンス-ポピュレーション転換といった量子過程が非常に速い揺動によって完全に破壊されてしまっているため、(5.29) が成り立っていたのである。

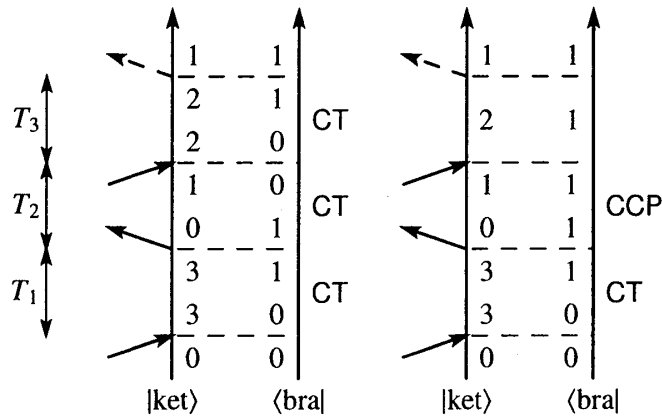


図 5.6: 二次元シグナル $S_{0 \rightarrow 1}(\omega_{30}, \omega_{21}; T_2)$ に寄与する熱浴誘起コヒーレンス移動 (bath-induced coherence transfer: CT) や熱浴誘起コヒーレンス-ポピュレーション転換 (bath-induced conversion from coherence to population: CCP) の過程を含んだ double-sided Feynman ダイアグラムの例。

非対角ピークの強度はポピュレーションの熱的遷移だけでなくコヒーレンス移動など他の過程の寄与を含んでいるわけであるが、前者以外の全ての寄与は「ピークの体積」を計算することで除去できることを述べよう。図 5.8 に、非対角ピーク $S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$, $S_{1 \rightarrow 0}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ それぞれの体積 $V_{0 \rightarrow 1}(T_2)$, $V_{1 \rightarrow 0}(T_2)$ の時間変化を T_2 の関数として示した。ピーク強度と異なり、2つのプロットは T_2 によらず良く一致している。この一致は、「ピークの体積」を通してポピュレーションの熱的遷移だけを観測できていることを意味している。このことは、熱浴の二状態近似を用いずに、次のように一般的に証明することができる。式 (5.16) から、 $S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ の体積は、

$$\begin{aligned} V_{0 \rightarrow 1}(T_2) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2) \\ &= \lim_{T_1, T_3 \rightarrow 0} (2\pi)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega_3}{2\pi} e^{-i\Omega_1 T_1 - i\Omega_3 T_3} S_{0 \rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2) \\ &= (2\pi)^2 C \cdot \langle\langle 11 | \hat{G}_{11}(T_2) | 00 \rangle\rangle (\rho_0^{\text{eq}})_{00} \end{aligned} \quad (5.31)$$

と計算できる。同様に、 $S_{1 \rightarrow 0}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ の体積も

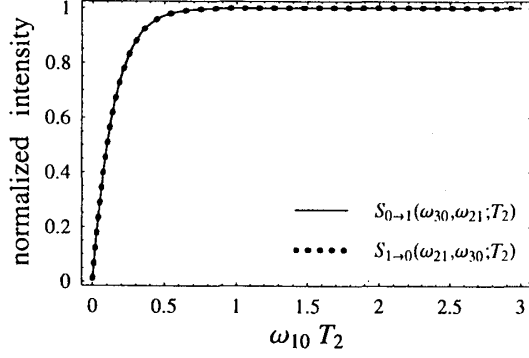
$$V_{1 \rightarrow 0}(T_2) = (2\pi)^2 C \cdot \langle\langle 00 | \hat{G}_{11}(T_2) | 11 \rangle\rangle (\rho_0^{\text{eq}})_{11} \quad (5.32)$$

と求まる。式 (5.29) で述べたように詳細釣り合い条件から次の関係式が成り立つ:

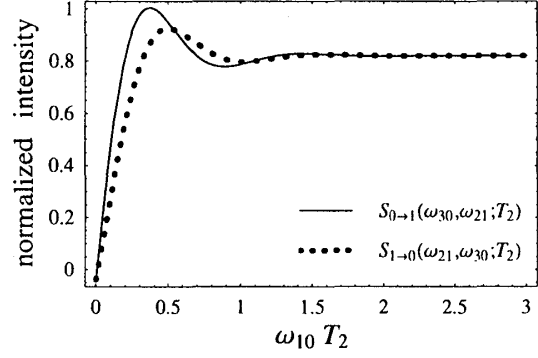
$$V_{0 \rightarrow 1}(T_2) = V_{1 \rightarrow 0}(T_2). \quad (5.33)$$

逆の視点で述べるならば、ポピュレーションの熱的遷移の寄与を評価しておけば、 $V_{1 \rightarrow 0}(T_2)$ と $S_{1 \rightarrow 0}(T_2)$ などと比較することによりコヒーレンス移動やコヒーレンス-ポピュレーション転換の寄与を調べることもできるのである。本節で述べたレーザーパルス配置を用いた二次元振動分光法によって、トンネル分裂準位間の熱的励起・緩和過程を他の過程から分離して観測できるというのが、本節の結論である。トンネル分裂準位という真に量子的な系に対する凝縮相の散逸効果を視覚的に捕らえることができるのである。

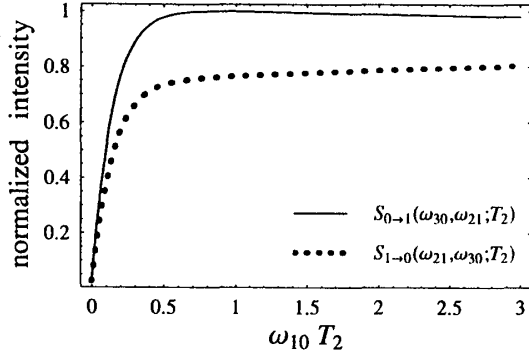
(a) GW, $\zeta_{SL}' = 0$



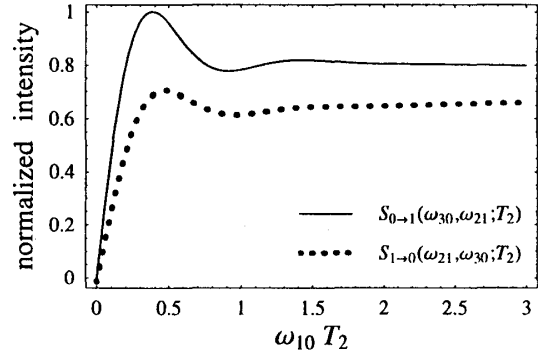
(d) GM, $\zeta_{SL}' = 0$



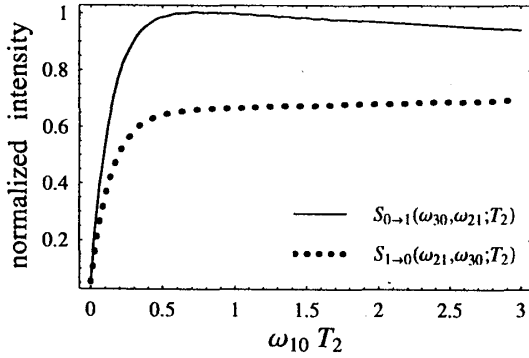
(b) GW, $\zeta_{SL}' = 1$



(e) GM, $\zeta_{SL}' = 1$



(c) GW, $\zeta_{SL}' = 4$



(f) GM, $\zeta_{SL}' = 4$

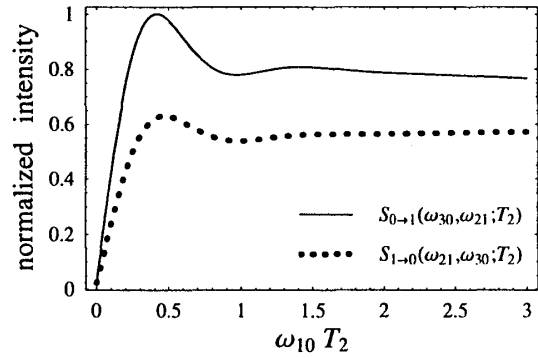


図 5.7: 様々な SL 結合強度に対する非対角ピーク強度の比較。SL 結合強度以外のパラメータは、 $\zeta_{LL} = 2\omega_{10}$, $\beta = 2.41 \times 10^{20}$ (300 K), $\gamma = 6\omega_{10}$ とした。無次元化 SL 結合強度 ζ_{SL}' が大きくなるにつれ、LL 結合と SL 結合の cross-term contribution が大きくなっていく。その結果、実線と点線とのズレが広がっていく。

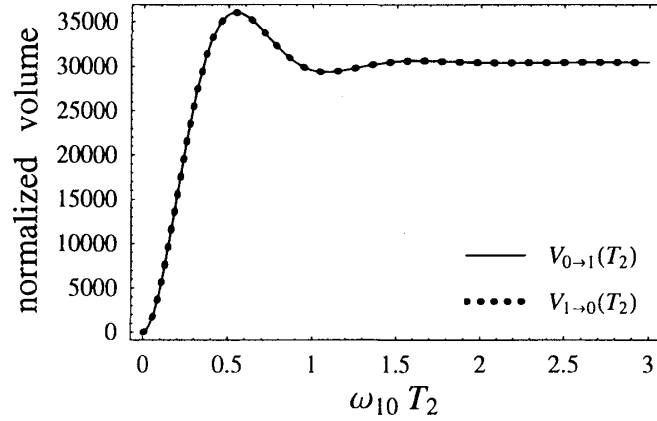


図 5.8: 図 5.2 の非対角ピーク体積の時間 (T_2) 依存性。 $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ に対して $2\pi/\omega_{10} = 1.66 \text{ ps}$ である。実線が、励起過程 $|0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 1|$ を表す $S_{0\rightarrow 1}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ の体積を表し、点線が緩和過程 $|1\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0|$ を表す $S_{1\rightarrow 0}(\Omega_1, \Omega_3; T_2)$ を表している。ピーク強度ではなくピークの体積を測定することで、コヒーレンス移動やコヒーレンス-ポピュレーション転換などの寄与を全て取り除くことができる。

Appendix 5A Liouville 空間におけるベクトル

A.1 Liouville 空間におけるケット・ベクトル

Hilbert 空間では、任意の状態ベクトルを完全系を成す基底ベクトル $\{|j\rangle\}$ で展開することができる:

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |j\rangle. \quad (5A.1)$$

同様に、密度演算子に $\hat{\rho}$ に対して、

$$\hat{\rho} = \sum_{j,k} \rho_{jk} |j\rangle\langle k| \quad (5A.2)$$

という展開を考えることができる。ここで、Hilbert 空間における演算子 $|j\rangle\langle k|$ を表す Liouville 空間の「ケット・ベクトル」 $|jk\rangle$ を導入し、また密度演算子 $\hat{\rho}$ を $|\rho\rangle\rangle$ と表そう。すると、式 (5A.2) は式 (5A.1) と全く同様に

$$|\rho\rangle\rangle = \sum_{j,k} \rho_{jk} |jk\rangle \quad (5A.3)$$

と表すことができる。

A.2 ブラ・ベクトルとスカラー積

次に、 $|jk\rangle$ の Hermite 共役なベクトルとして「ブラ・ベクトル」 $\langle\langle jk|$ を導入する:

$$\langle\langle jk| \equiv (|jk\rangle)^\dagger. \quad (5A.4)$$

Hilbert 空間におけるハミルトニアンや運動量などのような任意の演算子 \hat{A} は、Liouville 空間においては $|A\rangle\rangle$ で表されるベクトルとみなすことができる。すなわち、Hilbert 空間において、

$$\hat{A} = \sum_{j,k} A_{jk} |j\rangle\langle k| \quad (5A.5)$$

と表される \hat{A} は、Liouville 空間においては「基底ベクトル」 $\{|jk\rangle\rangle\}$ を用いて

$$|A\rangle\rangle = \sum_{j,k} |jk\rangle\rangle A_{jk} \quad (5A.6)$$

と表すことができる。

さらに、 $|B\rangle\rangle$ の Hermite 共役なベクトルとして「ブラ・ベクトル」

$$\langle\langle B| \equiv \hat{B}^\dagger \quad (5A.7)$$

を導入し、Liouville 空間ベクトルの「内積」を次のように定義する。

$$\langle\langle B|A\rangle\rangle \equiv \text{Tr} \{ \hat{B}^\dagger \hat{A} \}. \quad (5A.8)$$

このとき $\{|jk\rangle\rangle\}$ が、次の意味で正規直交系であることがわかる：

$$\langle\langle jk|mn\rangle\rangle \equiv \text{Tr} [|k\rangle\langle j| m\rangle\langle n|] = \delta_{kn} \delta_{jm}. \quad (5A.9)$$

これは、Hilbert 空間における $\langle j|m\rangle = \delta_{jm}$ に対応している。

A.3 完全性条件

次の内積を考えよう：

$$\langle\langle jk|A\rangle\rangle = \text{Tr} \{ |k\rangle\langle j| \hat{A} \} = \sum_{\alpha} \langle \alpha|k\rangle \langle j|\hat{A}|\alpha\rangle = A_{jk}. \quad (5A.10)$$

これを (5A.6) に代入すると、

$$|A\rangle\rangle = \sum_{j,k} |jk\rangle\rangle \langle\langle jk|A\rangle\rangle \quad (5A.11)$$

となる。これから、Liouville 空間における完全性条件：

$$\sum_{j,k} |jk\rangle\rangle \langle\langle jk| = 1 \quad (5A.12)$$

が得られる。勿論これは、Hilbert 空間における完全性条件 $\sum_j |j\rangle\langle j| = 1$ に対応している。

A.4 行列要素

式 (5A.12) を用いると、Liouville 空間における演算子を

$$\hat{\mathcal{O}} \equiv \sum_{j,k,m,n} |jk\rangle\langle\langle jk|\hat{\mathcal{O}}|mn\rangle\rangle\langle\langle mn|, \quad (5A.13)$$

で定義することができる。ここで、

$$\mathcal{O}_{jk,mn} \equiv \langle\langle jk|\hat{\mathcal{O}}|mn\rangle\rangle. \quad (5A.14)$$

は Liouville 空間における「行列要素」である。

例として、 $\hat{\mathcal{O}}^\times$ の「行列要素」を計算してみよう：

$$\langle\langle B|\hat{\mathcal{O}}^\times|A\rangle\rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{B}^\dagger \left[\hat{\mathcal{O}}, \hat{A} \right] \right\}. \quad (5A.15)$$

$|A\rangle\rangle = |mn\rangle\rangle$, $|B\rangle\rangle = |jk\rangle\rangle$ とおくと、

$$\begin{aligned} \mathcal{O}^\times_{jk,mn} &= \langle\langle jk|\hat{\mathcal{O}}^\times|mn\rangle\rangle \\ &= \text{Tr} \left\{ |k\rangle\langle j|\hat{\mathcal{O}}^\times|m\rangle\langle n| \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ |k\rangle\langle j|\hat{\mathcal{O}}|m\rangle\langle n| - |k\rangle\langle j|m\rangle\langle n|\hat{\mathcal{O}} \right\} \\ &= \mathcal{O}_{jm}\delta_{kn} - \mathcal{O}_{kn}^\dagger\delta_{jm} \end{aligned} \quad (5A.16)$$

が得られる。

6 二次元赤外シグナルによる反応速度定数の直接評価

化学反応過程を研究する上で、反応速度定数は最も重要な測定量の一つである。しかし、よく知られているように、実験的に反応速度定数を決定するのは容易い事ではない。この問題に対して多次元振動分光法が新しい光を投げかけるものと、我々は期待している。この節では、二次元赤外分光法によって化学反応速度定数を評価できる可能性について論じる。

6.1 時間相関関数による反応速度の表現

Fig.6.1 の左井戸 (L)、右井戸 (R) に分子を見出す確率をそれぞれ $N_L(t)$, $N_R(t)$ とする。いま、議論している閉じた系においては $N_L(t) + N_R(t) = \text{一定}$ であるので、 $L \rightarrow R$, $R \rightarrow L$ の方向の速度定数をそれぞれ $k_{R \leftarrow L}$, $k_{L \leftarrow R}$ とすると、 $N_L(t)$ と $N_R(t)$ は次の現象論的速度方程式に従う：

$$\frac{d}{dt}N_L(t) = -k_{R \leftarrow L}N_L(t) + k_{L \leftarrow R}N_R(t), \quad (6.1a)$$

$$\frac{d}{dt}N_R(t) = k_{R \leftarrow L}N_L(t) - k_{L \leftarrow R}N_R(t). \quad (6.1b)$$

したがって、 $N_R(t)$ の平衡値 N_R^{eq} からの変化量 $\delta N(t) \equiv N_R(t) - N_R^{\text{eq}}$ は線形緩和則

$$\frac{d}{dt}\delta N(t) = -k_{\text{rxn}}\delta N(t) \quad (6.2)$$

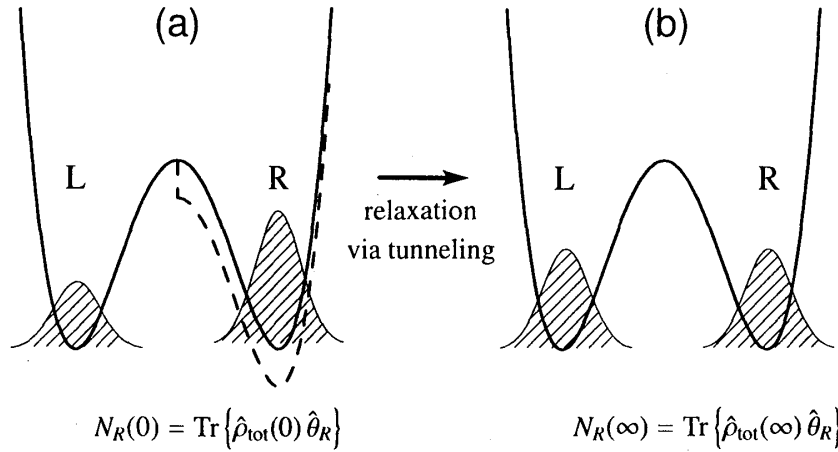


図 6.1: 摂動が無いポテンシャル曲線（実線）と摂動を加えたポテンシャル（破線）。摂動ポテンシャルのもとでの定常状態から摂動を取り除くと、分布確率 $N_R(0)$ は量子トンネル過程によって熱平衡状態 $N_R(\infty)$ に戻ろうと緩和する。

を満たす。ただし、 $k_{\text{rxn}} := k_{L \leftarrow R} + k_{R \leftarrow L}$ とした。この方程式は簡単に解くことができ、

$$\delta N(t) = \delta N(0) \exp(-k_{\text{rxn}} t). \quad (6.3)$$

いま、詳細釣り合いの条件により $k_{R \leftarrow L}/k_{L \leftarrow R} = N_R^{\text{eq}}/N_L^{\text{eq}} = 1$ が成り立っていることに注意すると、反応速度定数 $k_{R \leftarrow L}$, $k_{L \leftarrow R}$ を求めるためには k_{rxn} を求めれば十分である。したがって、術語の簡単化のため k_{rxn} を「反応速度定数」と呼ぶことにする（また、そのように呼んでも混乱は生じない）[88]。ここで、等式 (6.3) は、すべての時間領域で成立するわけではないことに注意したい。反応開始直後の短い時間領域では指数関数的な現象論的減衰則には従わない過度的振る舞いが現れるのがその理由である。すなわち、現象論的速度方程式 (6.1a), (6.1b) は、短時間領域の過度的振る舞いが減衰した時間領域でのみ成り立つものなのである [8, 60, 89, 90]。（図 6.3 を参照）したがって、 k_{rxn} の値は

$$k(t) \equiv -\frac{(d/dt)\delta N(t)}{\delta N(t)} \quad (6.4)$$

で定義される $k(t)$ の漸近極限として定義する。

式 (6.4) を評価するためには、系に弱い摂動を与えてその緩和過程を測定すれば良い [91]。摂動としては熱的揺らぎのような系に内在しているものやレーザー場のような物理的外場でも構わないが、式 (6.2) が摂動の形に依存しないことに注意して、ここでは

$$U(Q) \rightarrow U(Q) - \epsilon \theta(Q), \quad (6.5)$$

という形の摂動を与えよう。 ϵ は十分小さな正定数で、 $\theta(Q)$ は Heaviside の段階関数である：

$$\theta(Q) = \begin{cases} 1 & (Q > 0 \text{ のとき}) \\ 0 & (Q < 0 \text{ のとき}) \end{cases}.$$

この摂動ポテンシャルのもとで十分に長い時間発展した末に、系が定常状態に達したと仮定する。そこでは、右井戸に分子を見いだす確率が左井戸に見いだす確率よりも大きくなっているだろう。この状態で摂動を取り除くと（この時刻を $t = 0$ とする）、右井戸の分子は摂動が無いときの熱平衡状態に戻ろうと左井戸に移動する（緩和）。この過程の $\delta N(t)$ の時間発展を追跡すれば式 (6.4) を評価できるというわけである。いま、

$$\hat{\rho}_{\text{tot}}(t) = \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} + \int_{-\infty}^t dt' e^{-i\hat{H}_{\text{tot}}(t-t')/\hbar} \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}^{\text{ext}}(t'), \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}}] e^{i\hat{H}_{\text{tot}}(t-t')/\hbar} \quad (6.6)$$

かつ

$$\hat{H}^{\text{ext}}(t) = -\epsilon \theta(\hat{Q}) \theta(-t) \quad (6.7)$$

を用いると [92]、右井戸に分子を見いだす確率 $N_R(t)$ の平衡値 N_R^{eq} からの変化量 $\delta N_R(t)$ は

$$\delta N(t) = \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_{\text{tot}}(t) \theta(\hat{Q}) \right\} - \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \theta(\hat{Q}) \right\} \quad (6.8)$$

と表される。この (6.8) と式 (6.4) から、 $k(t)$ の表式として

$$k(t) = \frac{\text{Tr} \left\{ \delta \hat{\theta}_R e^{-i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} s} \frac{i}{\hbar} \delta \hat{\theta}_R^\times \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\}}{\int_t^\infty ds \text{Tr} \left\{ \delta \hat{\theta}_R e^{-i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} s} \frac{i}{\hbar} \delta \hat{\theta}_R^\times \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\}} \quad (6.9)$$

が得られる。ただし、 $\hat{\theta}_R \equiv \theta(\hat{Q})$ 、 $\delta \hat{\theta}_R \equiv \hat{\theta}_R - \langle \hat{\theta}_R \rangle$ とした。さらに、任意の演算子 $\hat{\mathcal{O}}$ に対する久保恒等式 [92]

$$\frac{i}{\hbar} [e^{-\beta \hat{H}_{\text{tot}}}, \hat{\mathcal{O}}] = e^{-\beta \hat{H}_{\text{tot}}} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda \hat{H}_{\text{tot}}} \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{O}}, \hat{H}_{\text{tot}}] e^{-\lambda \hat{H}_{\text{tot}}} \quad (6.10)$$

を用いると、式 (6.9) は次のように変形できる：

$$k(t) = \frac{\langle \delta \hat{\theta}_R; \delta \hat{\theta}_R(t) \rangle}{\langle \delta \hat{\theta}_R; \delta \hat{\theta}_R(t) \rangle}. \quad (6.11)$$

ここで、

$$\delta \dot{\theta}_R \equiv \frac{1}{i\hbar} [\delta \hat{\theta}, \hat{H}_{\text{tot}}] \quad (6.12)$$

とし、また任意の演算子 \hat{F} , \hat{G} に対してカノニカル相関関数 [92]

$$\langle \hat{F}; \hat{G} \rangle = \int_0^\beta \frac{d\lambda}{\beta} \left\{ \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} e^{\lambda \hat{H}_{\text{tot}}} \hat{F} e^{-\lambda \hat{H}_{\text{tot}}} \hat{G} \right\} \quad (6.13)$$

を導入した。式 (6.11) で表される $k(t)$ は反応性フラックス相関関数と呼ばれることもある [89]。

この小節の要点をまとめておくと、反応速度定数 k_{rxn} は反応性フラックス相関関数

$$k(t) = \frac{\text{Tr} \left\{ \delta \hat{\theta}_R e^{-i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} s} \frac{i}{\hbar} \delta \hat{\theta}_R^\times \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\}}{\int_t^\infty ds \text{Tr} \left\{ \delta \hat{\theta}_R e^{-i\hat{\mathcal{L}}_{\text{tot}} s} \frac{i}{\hbar} \delta \hat{\theta}_R^\times \hat{\rho}_{\text{tot}}^{\text{eq}} \right\}} \quad (6.14)$$

$$= \frac{\langle \delta \dot{\theta}_R; \delta \hat{\theta}_R(t) \rangle}{\langle \delta \hat{\theta}_R; \delta \hat{\theta}_R(t) \rangle} \quad (6.15)$$

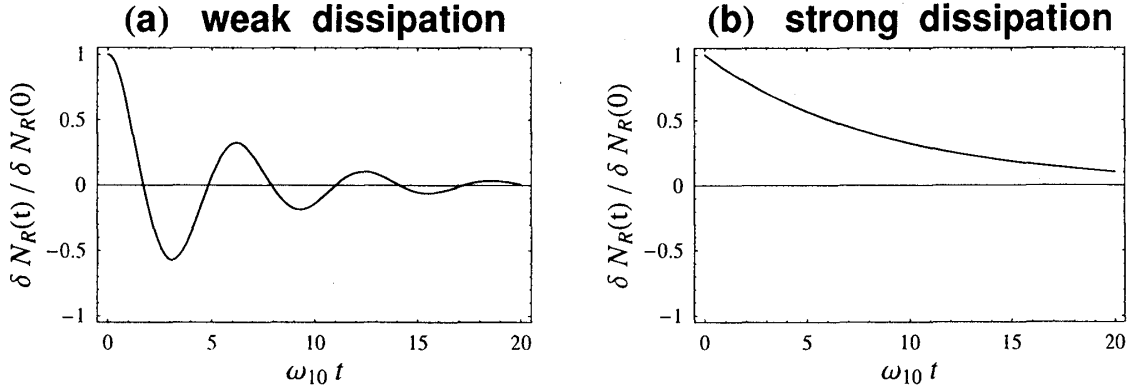


図 6.2: $\delta N_R(t) = N_R(t) - N_R(\infty)$ の時間発展。 $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ に対して $2\pi/\omega_{10} = 1.66 \text{ ps}$ である。系と熱浴の LL 結合強度は (a) $\zeta_{LL} = 0.1\omega_{10}$ 、(b) $\zeta_{LL} = 2.5\omega_{10}$ である。その他のパラメータは、 $\zeta_{SL} = 0$, $\gamma = 6\omega_{10}$, $\beta = 2.41 \times 10^{20}$ (300 K) と選んだ。弱い散逸の場合 (a) には、左右の井戸内のポピュレーションにコヒーレント振動が存在するのがわかる。強い散逸の場合 (b) では、 $\delta N_R(t)$ は単調に減衰していく。

の漸近極限

$$k_{\text{rxn}} = \lim_{t \rightarrow \infty} k(t) \quad (6.16)$$

で与えられるということである。

このような、線形応答理論に基づいた反応速度論の最初の定式化は、山本 [4] によってなされた。その後、Chandler や Miller らによって、同様の二体相関関数表現が求められた [5, 6, 93]。また、式 (6.15) から、有名な遷移状態理論が導出できることも指摘しておきたい [5]。

6.2 二次元赤外シグナルによる反応速度定数の直接評価

式 (6.14) から熱浴の自由度を縮約すると、反応性フラックス相関関数の表式として、

$$k(t) = \frac{\sum_{J=1}^{\infty} \text{Tr}_A \left\{ \delta \hat{\theta}_R \hat{G}_{1J}(t) \frac{i}{\hbar} \delta \hat{\theta}_R^\times \hat{\rho}_{J-1}^{\text{eq}} \right\}}{\int_t^{\infty} ds \sum_{J=1}^{\infty} \text{Tr}_A \left\{ \delta \hat{\theta}_R \hat{G}_{1J}(s) \frac{i}{\hbar} \delta \hat{\theta}_R^\times \hat{\rho}_{J-1}^{\text{eq}} \right\}} \quad (6.17)$$

を得る。さらに、ここでは非断熱極限 (2.4) を考えているので、射影演算子 $\hat{\theta}_R$ は

$$\hat{\theta}_R = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\langle 0| + \langle 1|}{\sqrt{2}} \quad (6.18)$$

と表すことが可能である。したがって、非断熱プロトン移動反応に対する反応性フラックス相関関数は

$$k(t) = \frac{\text{Im} \left[-\langle\langle 10 | \hat{G}_{11}(t) | 10 \rangle\rangle \right]}{\int_t^{\infty} ds \text{Im} \left[-\langle\langle 10 | \hat{G}_{11}(s) | 10 \rangle\rangle \right]} \quad (6.19)$$

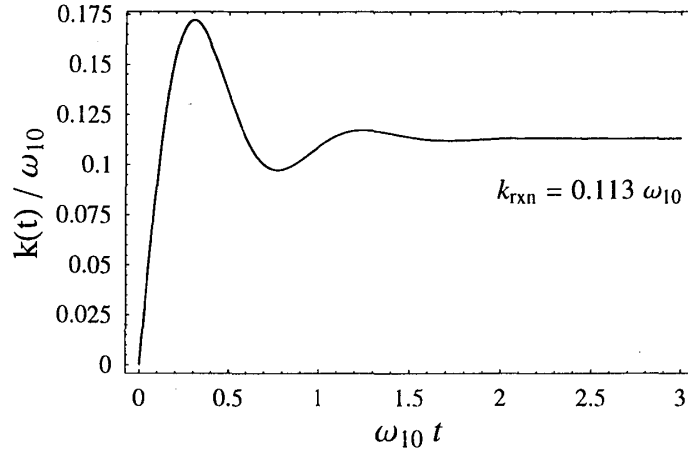


図 6.3: 式 (6.19) によって計算した反応性フラックス相関関数 $k(t)$ の時間発展。 $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ に対して $2\pi/\omega_{10} = 1.66 \text{ ps}$ である。系と熱浴の結合パラメータは、 $\zeta_{LL} = 2.5\omega_{10}$, $\zeta_{SL}' = 0.5$, $\gamma = 6\omega_{10}$, $\beta = 2.41 \times 10^{20}$ (300 K) と選んだ。短時間領域における過度的振る舞いの後、 $k(t)$ は定常領域に達する。そして、 $k_{\text{rxn}} = 0.113\omega_{10}$ に収束する。

と表すことができる。ただし、ここで注意すべきことが一つある。それは、系と熱浴の結合が弱く、量子コヒーレンスのために $\text{Im} \left[\langle 10 | \hat{G}_{11}(t) | 10 \rangle \right]$ が正の値と負の値の間で振動してしまう場合には、式 (6.19) は適用できないということである (図 6.2 を参照)。

ここで、3 個のレーザーパルス

$$E_j(\mathbf{r}, t) = \overline{E}_j(t) \left(e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - i\omega_j t} + e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + i\omega_j t} \right) \quad (j = 1, 2, 3) \quad (6.20)$$

から成る入射レーザー場

$$E(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^3 E_j(\mathbf{r}, t) \quad (6.21)$$

を考えることにする。ただし、3 個の入射パルスのキャリア振動数はそれぞれ、 $\omega_1 \sim \omega_{30}$, $\omega_2 \sim \omega_{32}$, $\omega_3 \sim \omega_{21}$ となるようにチューンされているものとする。ここでもやはり、議論の簡単化のために、レーザーパルスをデルタ関数 $\delta(t)$ で近似するインパルス極限を考えよう：

$$\overline{E}_1(t) = \delta(t - (t_m - T_3 - T_2 - T_1)), \quad (6.22)$$

$$\overline{E}_2(t) = \delta(t - (t_m - T_3 - T_2)), \quad (6.23)$$

$$\overline{E}_3(t) = \delta(t - (t_m - T_3)). \quad (6.24)$$

このとき、 $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3$ の方向で測定される分極は、 $\omega_s = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3$ と

$$P_{\mathbf{k}_s}^{(3)} = e^{i(-\omega_3 - \omega_2 + \omega_1)T_3} e^{-i(\omega_2 - \omega_1)T_2} e^{i\omega_1 T_1} \mathcal{P}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1), \quad (6.25)$$

を用いて、

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, t_m) = e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - i\omega_s t_m} P_{\mathbf{k}_s}^{(3)} \quad (6.26)$$

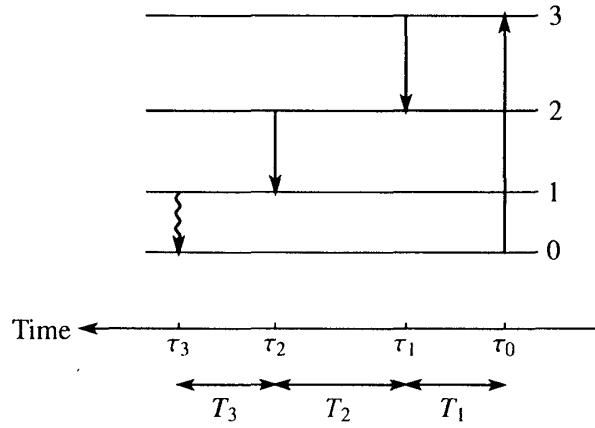


図 6.4: Double-sided Feynman ダイアグラム (6.27) に対応するエネルギー準位ダイアグラム。

と表される。式 (6.25) に現れている $\mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1)$ は次の double-sided Feynman ダイアグラムで表される応答関数である:

$$\mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1) = \sum_{j,k=0,1} \left[\begin{array}{c} \leftarrow \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & j & j & k & k & 0 & 0 \end{array} \langle \text{bra} | \\ \begin{array}{c} | \\ | \\ | \\ | \end{array} \\ \leftarrow \begin{array}{cccccc} 0 & 1 & 1 & 2 & 2 & 3 & 3 & 0 \end{array} | \text{ket} \rangle \\ \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \\ \mathbf{k}_s \quad -\mathbf{k}_3 \quad -\mathbf{k}_2 \quad \mathbf{k}_1 \end{array} \end{array} \right] \quad (6.27)$$

本節で議論する二次元赤外シグナルは、 $-\mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1)$ の T_1 、 T_2 に関する二次元 Fourier 変換の実部である:

$$S_{\text{rate}}(\Omega_1, \Omega_2; T_3) = \text{Re} \left[- \int_0^\infty dT_2 \int_0^\infty dT_1 e^{i\Omega_2 T_2 + i\Omega_1 T_1} \mathcal{R}_{\text{IR}}^{(3)}(T_3, T_2, T_1) \right]. \quad (6.28)$$

前節と同様の方法で、二次元シグナル $S_{\text{rate}}(\Omega_1, \Omega_2; T_3)$ の体積を計算すると、

$$\begin{aligned} V_{\text{rate}}(T_3) &= \int_{-\infty}^\infty d\Omega_1 \int_{-\infty}^\infty d\Omega_2 S_{\text{rate}}(\Omega_1, \Omega_2; T_3) \\ &= \frac{(2\pi)^2 \mu_0^4 Q_{10} Q_{21} Q_{32} Q_{30}}{\hbar^3} \text{Im} \left[- \left\langle\left\langle 10 \left| \hat{G}_{11}(T_3) \right| 10 \right\rangle\right\rangle \right] (\rho_0^{\text{eq}})_{00} \end{aligned} \quad (6.29)$$

が得られる。そして、式 (6.19) と式 (6.29) を比較すると、次の関係式が成り立っていることがわかる:

$$k(T_3) = \frac{V_{\text{rate}}(T_3)}{\int_{T_3}^\infty dt V_{\text{rate}}(t)} = - \frac{d}{dT_3} \ln \left[\int_{T_3}^\infty dt V_{\text{rate}}(t) \right]. \quad (6.30)$$

これは、反応性フラックス相関関数 $k(t)$ とここで議論している二次元赤外シグナル $S_{\text{rate}}(\Omega_1, \Omega_2; T_3)$ との厳密な関係式である。前に指摘したように、反応性フラックス相関関数の定義 (6.19) もしく

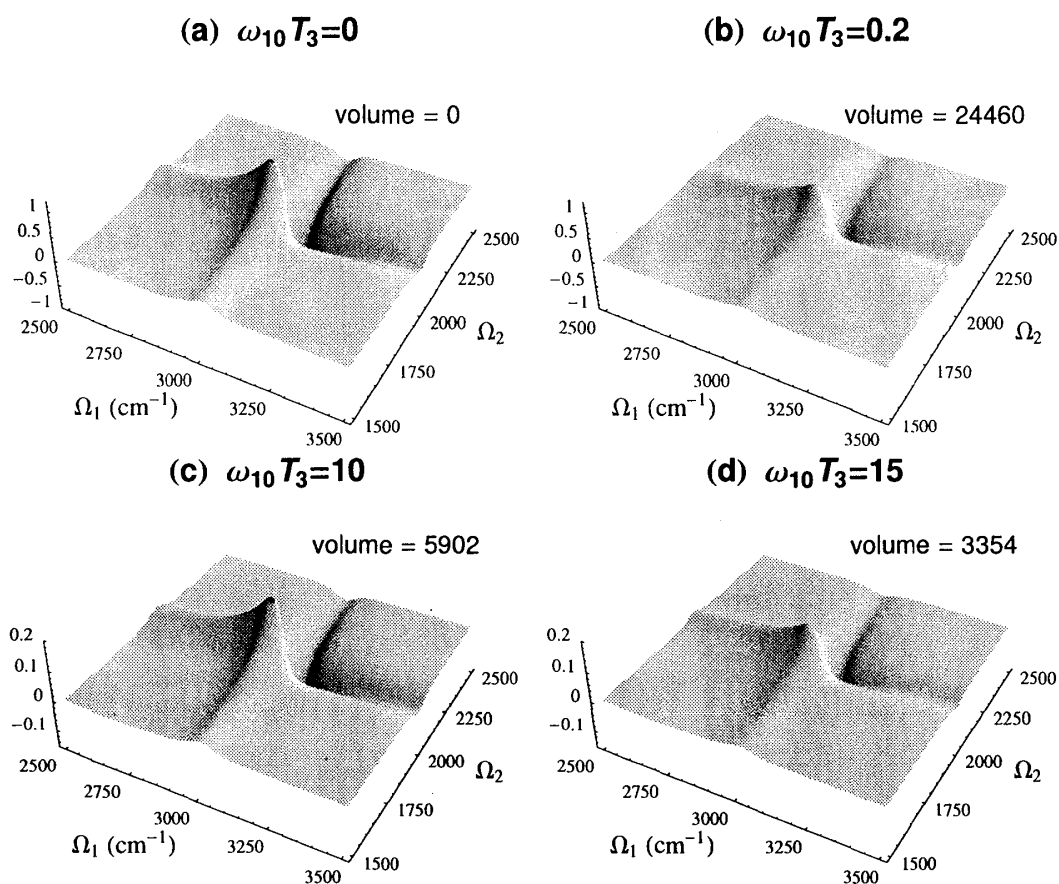


図 6.5: 図 2.2 に描いた系に対して、熱浴の二状態近似を用いて計算した二次元分光シグナル $S_{\text{rate}}(\Omega_1, \Omega_2; T_3)$ 。系の遷移振動数は、 $\omega_{21} = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{30} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ ($1/\omega_{10} = 265 \text{ fs}$) である。また、系と熱浴の結合パラメータは、 $\zeta_{\text{LL}} = 2.5\omega_{10}$, $\zeta'_{\text{SL}} = 0.5$, $\gamma = 6\omega_{10}$, $\beta = 2.41 \times 10^{20}$ (300 K) と選んでいる。各プロットは、パネル (a) の位置 $(\Omega_1, \Omega_2) = (3000, 2000) \text{ cm}^{-1}$ のシグナル強度 $S_{\text{rate}}(3000, 2000; 0)$ が 1 となるように規格化してある。

は (6.30) は、 $\langle\langle 10|\hat{G}_{11}(t)|10\rangle\rangle$ または $V_{\text{rate}}(T_3)$ が振動しない場合にのみ意味をなす。 $V_{\text{rate}}(T_3)$ が正の値と負の値の間を振動するような弱い散逸の場合には、(6.30) は発散してしまうのである。

ここで、反応性フラックス相関関数 $k(t)$ の過度的振る舞いが緩和する時間を τ_{mol} としよう。第 3 遅延時間 T_3 が τ_{mol} よりも大きい場合を考えると、式 (6.30) は

$$k_{\text{rxn}} = -\frac{d}{dT_3} \ln \left[\int_{T_3}^{\infty} dt V_{\text{rate}}(t) \right] \quad (6.31)$$

と表すことができ、さらに、

$$V_{\text{rate}}(T_3) \propto \exp(-k_{\text{rxn}} T_3) \quad (6.32)$$

という非常に簡単な式に変形することができる。すなわち、二次元赤外シグナル $S_{\text{rate}}(\Omega_1, \Omega_2; T_3)$ の体積は、 $T_3 > \tau_{\text{mol}}$ の時間領域で反応速度定数 k_{rxn} で減衰するのである。この関係式 (6.32) は、この修士論文における重要な成果の一つである。非断熱プロトン移動反応の速度定数が、二次元赤外シグナルから直接に評価できるのである。

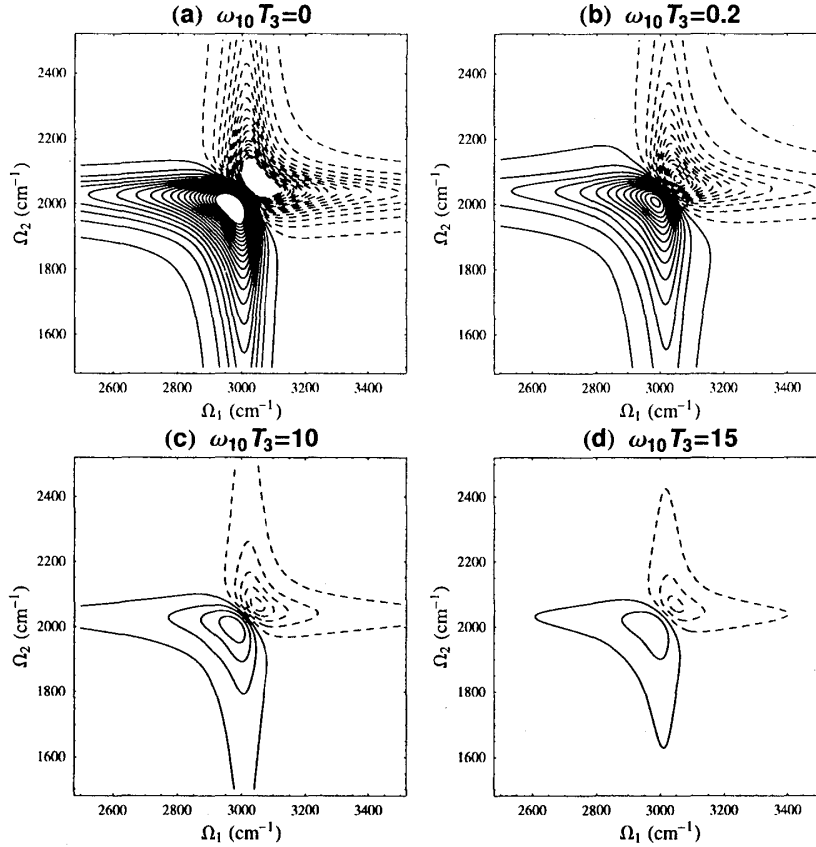


図 6.6: 図 6.5 の等高線図。実線の等高線は 0.05, 0.1, 0.15, ..., 1 で描かれ、破線の等高線は -0.05 , -0.1 , -0.15 , ..., -1 で描かれている。

図 6.5 に、熱浴の二状態近似を用いて計算した $S_{\text{rate}}(\Omega_1, \Omega_2; T_3)$ の 3 次元プロットをそれらの体積と共に示した。温度は $T = 300 \text{ K}$ である。トンネルによるエネルギー分裂の大きさ $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ ($2\pi/\omega_{10} = 1.6 \text{ ps}$) に対して、(a) $\omega_{10}T_3 = 0$, (b) $\omega_{10}T_3 = 0.2$, (c) $\omega_{10}T_3 = 10$, (d) $\omega_{10}T_3 = 15$ である。また、LL 結合強度、SL 結合強度そして熱浴ノイズの相関時間は、それぞれ、

$$\zeta_{\text{LL}} = 2.5\omega_{10}, \quad \zeta_{\text{SL}}' = 0.5, \quad \tau_c = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{6\omega_{10}}, \quad (6.33)$$

と選んだ。加えて、図 6.7 に、体積 $V_{\text{rate}}(T_3)$ の時間変化を T_3 の関数として示した。過渡的領域 $\omega_{10}T_3 < \omega_{10}\tau_{\text{mol}} \sim 2.5$ の後、 $V_{\text{rate}}(T_3)$ は指数関数的に減衰しているのが分かる。また、関係式 (6.32) と図 6.5 の (c) と (d) に示した体積の値を用いると、反応速度定数 k_{rxn} の値として $0.113\omega_{10}$ が求まる。この値は、図 6.3 中の値と良く一致している。

図 (6.8) では、式 (6.32) から計算した反応速度定数 k_{rxn} の LL 結合定数に対する依存性を示した。 ζ_{LL} 以外のパラメータは、 $\zeta_{\text{SL}}' = 0.2\zeta_{\text{LL}}/\omega_{10}$, $\gamma = 6\omega_{10}$, $\beta = 1/(300 k_B)$ としている。強結合領域において、結合定数 ζ_{LL} の増加に伴い反応速度定数 k_{rxn} が $\sim \zeta_{\text{LL}}^{-1}$ の形で減少していくのが分かる。系と熱浴の結合が、左井戸と右井戸のコヒーレンスを破壊しているのである。摩擦が量子トンネルによる移動過程を抑制していると言ってもよいだろう ((6.34), (6.35) を参照)。この k_{rxn} の振る舞いは、Kramers 理論 [7,94] における熱的拡散領域の速度 (spatial-diffusion-controlled

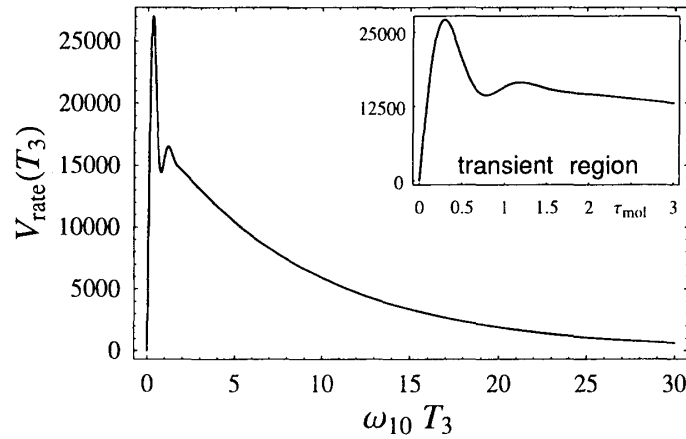


図 6.7: 図 6.5 の二次元シグナルの体積の時間 (T_3) 依存性。 $\omega_{10} = 20 \text{ cm}^{-1}$ に対して $2\pi/\omega_{10} = 1.66 \text{ ps}$ である。過渡的領域 $T_3 < \tau_{\text{mol}} \sim 2.5/\omega_{10}$ の後、体積 $V_{\text{rate}}(T_3)$ は反応速度定数 k_{rxn} で指数関数的に減衰する: $T_3 > \tau_{\text{mol}}$ ならば $V_{\text{rate}}(T_3) \propto \exp(-k_{\text{rxn}} T_3)$.

rate) に対応するものである。他方、弱結合領域においては、前にも述べたように体積 $V_{\text{rate}}(T_3)$ が正の値と負の値の間を振動してしまうため、反応速度定数 k_{rxn} を評価することができない。この領域では、量子コヒーレンスによる振動のために反応速度定数が定義できないのである。

次に、式 (6.32) から計算される反応速度定数 k_{rxn} の温度依存性を考えよう。図 6.9 に、高温近似 $\beta\hbar\gamma \lesssim 1$ かつ非断熱極限条件 $1 \lesssim \beta\hbar\omega_{\text{well}}$ の範囲内で、 k_{rxn} を逆温度 β の関数として示した。グラフ中の黒丸は、インコヒーレント領域からコヒーレント領域へのクロスオーバー逆温度 β_c を示す。グラフから明らかに、 β_c より下の逆温度領域、すなわちインコヒーレント領域では、 k_{rxn} の値が温度の上昇と共に減少している。同様の現象は Topaler と Makri の論文 [95] にも見られる。これは、温度の上昇に伴い熱浴モードが活性化された結果、量子トンネルを抑制する摩擦が増大していることが原因と考えられる。このことを見るために、再び、Gauss 白色ノイズ熱浴と線形に結合した場合 ($K_{\text{SL}} = 0$) を考えよう。この場合は、反応速度定数 k_{rxn} に対して

$$k_{\text{rxn}}^{\text{W}} = \frac{\omega_{10}^2}{\zeta_{\text{eff}}(\beta) + \sqrt{\zeta_{\text{eff}}(\beta)^2 - \omega_{10}^2}} \quad (6.34)$$

という簡単な表式を得ることができる。ここで現れた $\zeta_{\text{eff}}(\beta)$ は、

$$\zeta_{\text{eff}}(\beta) = \frac{2MQ_{10}^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\zeta_{\text{LL}}}{\beta} \quad (6.35)$$

で定義される有効結合強度である。当然のことながら、式 (6.34) は次の条件のもとで妥当なものである:

$$\zeta_{\text{eff}}(\beta) \geq \omega_{10} \iff \beta \leq \frac{2MQ_{10}^2}{\hbar^2\omega_{10}} \zeta_{\text{LL}} \equiv \beta_c^{\text{W}} \quad (6.36)$$

この条件から、Gauss 白色ノイズ熱浴に対するクロスオーバー逆温度 β_c^{W} の表式が導かれる。式 (6.34) と (6.35) は、温度の上昇が系と熱浴の結合定数を有効的に増大させ、その結果反応速度定数の減少が引き起こされることを明らかにしている。

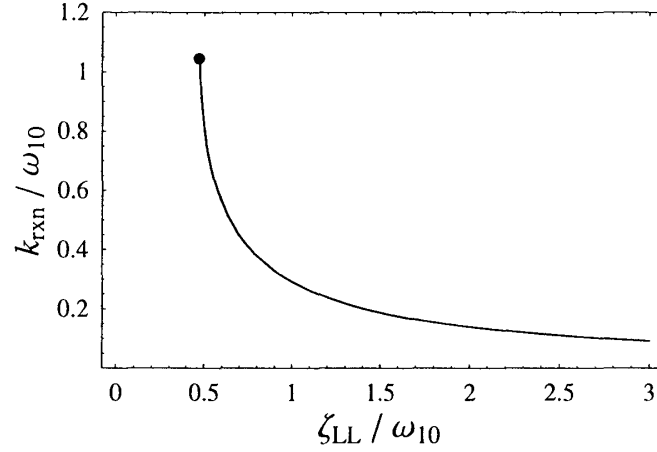


図 6.8: 式 (6.32) から計算した反応速度定数 k_{rxn} の LL 結合強度 ζ_{LL} 依存性。他の系と熱浴の結合パラメータは、 $\zeta_{\text{SL}}' = 0.2 \zeta_{\text{LL}} / \omega_{10}$, $\gamma = 6 \omega_{10}$, $\beta = 2.41 \times 10^{20}$ (300 K) と選んだ。強結合の領域 ($\zeta_{\text{LL}} \gg 0.47 \omega_{10}$) では、 ζ_{LL} の増加にしたがって k_{rxn} の値は減少していく。他方、弱結合領域 ($\zeta_{\text{LL}} \leq 0.47 \omega_{10}$) では、量子コヒーレンス振動のために速度定数 k_{rxn} を定義することができない。 k_{rxn} の上限を黒丸で示した。

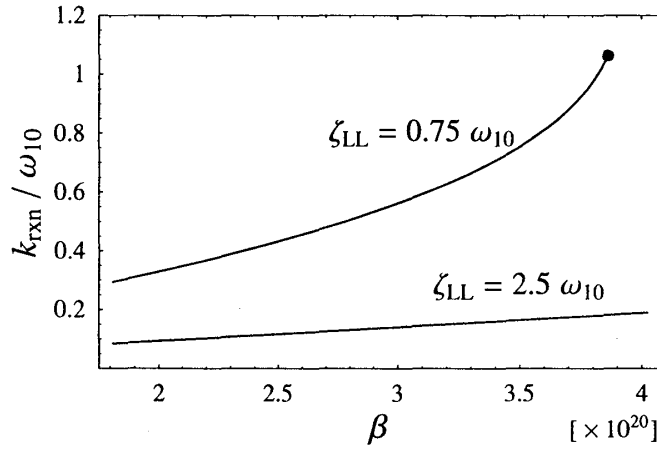


図 6.9: 式 (6.32) から計算した反応速度定数 k_{rxn} の温度依存性。2つの LL 結合強度 $\zeta_{\text{LL}} = 0.75 \omega_{10}$, $\zeta_{\text{LL}} = 2.5 \omega_{10}$ に対して、高温近似かつ断熱極限の条件 $\beta \hbar \gamma \ll 1 \ll \beta \hbar \omega_{\text{well}}$ の範囲でプロットした。系と熱浴の他の結合パラメータとして、 $\zeta_{\text{SL}}' = 0.25 \zeta_{\text{LL}} / \omega_{10}$, $\gamma = 6 \omega_{10}$ を選んだ。黒丸は、インコヒーレント領域からコヒーレント領域へのクロスオーバー点 $\beta_c = 1/(k_B T_c)$ を示す。クロスオーバー温度 T_c よりも高い温度領域では、温度の上昇にしたがって反応速度定数 k_{rxn} は減少していく。他方、 T_c よりも低い温度領域では、反応速度定数 k_{rxn} を定義することができない。

以上、二次元赤外分光法によって従来の実験手法では測定困難であった凝縮相中の非断熱プロトン移動反応の速度定数を直接に評価し得る可能性を示した。この見地からすれば、多次元振動分光法は化学反応の速度定数を測定する新規な技術であると言えよう。また、多次元振動分光法による反応速度定数の評価は、今まで見落とされてきた現象を発見する手掛かりになるかも知れない。

7 結び

この修士論文では、二次元赤外分光スペクトルを通して凝縮相中の非断熱プロトン移動反応系、すなわち散逸性量子トンネル過程を解析した。そのモデルとして調和振動子熱浴と線形-線形相互作用および非線形-線形相互作用で結合した対称二連井戸ポテンシャル系を用い、赤外レーザーパルスで励起された系のダイナミクスを Gauss-Markov 量子 Fokker-Planck 方程式を用いて議論し、熱浴の二状態近似のもと、様々なノイズ相関時間、系と熱浴の結合強度、温度に対して二次元赤外分光スペクトルを計算した。この修士論文の重要な成果は、量子トンネル過程に関わる熱的遷移や化学反応速度定数を周波数領域の二次元分光スペクトルの孤立ピークから直接に評価できる可能性を指摘できたことである。この成功の重要な鍵となったのは、(a) 二次元分光法では複数のレーザーパルスを用いるために位相整合条件を考慮することができる、(b) 二次元周波数空間では異なる Liouville 経路からの寄与を分離できる、ということである。加えて、本研究では通常のピーク強度だけではなく、(c) 新たに二次元赤外分光スペクトルの「ピーク体積」を考えた、ということをも強調したい。このピーク体積によってスペクトルからコヒーレンス移動過程やコヒーレンス-ポピュレーション転換過程の寄与を取り除くことができ、熱浴によって引き起こされる振動励起・緩和過程を完全に分離することが可能となったのである。また、従来の実験技術では測定が困難であったトンネル化学反応の速度定数を直接的に評価できる可能性が拓けたのである。

この修士論文における定式化は、散逸性環境中の量子トンネル動力学を研究する枠組みを与えるものに過ぎない。より一般的にトンネル分裂準位が複数組存在するような深い井戸の系に拡張することもできる。その場合には、熱的活性化、散逸、そして量子トンネル過程の競合が重要でかつ興味深い問題となるであろう。そのような系を多次元振動分光スペクトルを通して研究することで、凝縮相反応動力学の深い理解が得られるものと期待する。また本論文では、プロトン移動反応に対する振動分光法に限った議論を行った。しかし、光誘起電子移動反応系などに対する共鳴分光法にも同様な定式化・手法を適用することも附記しておきたい。

本研究で用いた、反応座標を 1 次元に限定しレーザーパルスに対してインパルス極限を考えるとという単純なモデルは、多次元分光法を含む非線形分光法で量子トンネル過程を研究する際に生じる問題の本質を明らかにしたという意味では有意義であった。しかしながら、将来行われるであろう実際の実験結果との比較という意味において限界があるのは明らかである。実験結果との比較に耐え得る、より現実的な系に対する拡張は、今後の大きな課題である。

謝辞

この修士論文の執筆は、多くの方々の助けと励まし無しには成し得なかった。この場で謝辞を述べさせて顶きたい。

誰よりも最初に、理論化学物理というエキサイティングな分野に私を導き、このような魅力的な研究テーマを与えて下さった谷村吉隆教授（京大理・化学）に深く感謝したい。

指導教官である小貫明教授は、谷村教授の下で量子散逸系を研究することを許して下さい。Oliver Kühn 教授（ベルリン自由大学）には実り多い議論をして頂き、また研究を進めていく上で参考となるデータを頂いた。Graham R. Fleming 教授（カリフォルニア大学バークレー校）からは論文草稿に対して貴重なコメントを頂戴し、また関連文献を送って下さった。これらの方々に心から感謝したい。

また、私に刺激的な、それでいて暖かい研究環境を与えて下さった谷村研究室の方々— 秘書の植野由美子さん、助手の金賢得先生、國仲寛人博士、堀越篤史博士、鈴木洋一さん、その他すべての皆さんにここでお礼申し上げる。

最後に、科学の道を歩もうとする私を理解し、常に支え励ましてきてくれた母 啓子にこの論文を献げたい。

出版論文

- Akihito Ishizaki and Yoshitaka Tanimura, Multidimensional Vibrational Spectroscopy for Tunneling Processes in a Dissipative Environment. *J. Chem. Phys.* Vol. 123, 014503 (20 pages), 2005.
- 上記の論文が American Institute of Physics and American Physical Society による Virtual Journal of Ultrafast Science—August 2005, Vol. 4 (8) に採択されたことを附記する。

参考文献

- [1] Yu. Kagan and Anthony. J. Leggett, editors. *Quantum Tunneling in Condensed Media*, Vol. 34 of *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*. North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [2] V. I. Gol'danskii, L. I. Trakhtenberg, and V. N. Fleurov. *Tunneling Phenomena in Chemical Physics*. Gordon and Breach, New York, 1989.
- [3] Don DeVault. *Quantum-mechanical tunneling in biological systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- [4] Tsunenobu Yamamoto. Quantum statistical mechanical theory of the rate of exchange chemical reactions in the gas phase. *J. Chem. Phys.*, Vol. 33, pp. 281–289, 1960.

- [5] David Chandler. Statistical mechanics of isomerization dynamics in liquids and the transition state approximation. *J. Chem. Phys.*, Vol. 68, pp. 2959–2969, 1978.
- [6] William H. Miller, Steven D. Schwartz, and John W. Tromp. Quantum mechanical rate constants for bimolecular reactions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 79, pp. 4889–4898, 1983.
- [7] Peter Hänggi, Peter Talkner, and Michal Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 62, pp. 251–341, 1990.
- [8] Yoshitaka Tanimura and Peter G. Wolynes. The interplay of tunneling, resonance, and dissipation in quantum barrier crossing: A numerical study. *J. Chem. Phys.*, Vol. 96, pp. 8485–8496, 1992.
- [9] R. L. Redington, T. E. Redington, and J. M. Montgomery. IR spectra of tropolone (OH) and tropolone (OD). *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, pp. 2304–2318, 2000.
- [10] F. Madeja and M. Havenith. High resolution spectroscopy of carboxylic acid in the gas phase: Observation of proton transfer in (DCOOH)₂. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, pp. 7162–7168, 2002.
- [11] H. Sekiya, Y. Nagashima, and Y. Nishimura. Electronic spectra of jet-cooled tropolone. Effect of the vibrational excitation on the proton tunneling dynamics. *J. Chem. Phys.*, Vol. 92, pp. 5761–5769, 1990.
- [12] Keiichi Tanaka, Hiroaki Honjo, Hiroshi Kohguchi, Yasuhiro Ohshima, and Yasuki Endo. Determination of the proton tunneling splitting of tropolone in the ground state by microwave spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, pp. 1969–1978, 1999.
- [13] R. G. Gordon. Correlation functions for molecular motion. *Adv. Magn. Reson.*, Vol. 3, pp. 1–42, 1968.
- [14] George C. Schatz and Mark A. Ratner. *Quantum Mechanics in Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- [15] Shaul Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [16] Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen, and Alexander Wokaun. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [17] Yoshitaka Tanimura and Shaul Mukamel. Two-dimensional femtosecond vibrational spectroscopy of liquids. *J. Chem. Phys.*, Vol. 99, pp. 9496–9511, 1993.
- [18] Peter Hamm, Manho Lim, and Robin M. Hochstrasser. Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, pp. 6123–6138, 1998.
- [19] Ko Okumura and Yoshitaka Tanimura. The $(2n+1)$ th-order off-resonant spectroscopy from the $(n+1)$ th-order anharmonicities of molecular vibrational modes in the condensed phase. *J. Chem. Phys.*, Vol. 106, pp. 1687–1698, 1997.

- [20] Ko Okumura and Yoshitaka Tanimura. Femtosecond two-dimensional spectroscopy from anharmonic vibrational modes of molecules in the condensed phase. *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, pp. 2267–2283, 1997.
- [21] Yoshitaka Tanimura. Fifth-order two-dimensional vibrational spectroscopy of a Morse potential system in condensed phase. *Chem. Phys.*, Vol. 233, pp. 217–229, 1998.
- [22] A. Tokmakoff, M. J. Lang, D. S. Larsen, G. R. Fleming, V. Chernyak, and S. Mukamel. Two-dimensional Raman spectroscopy of vibrational interactions in liquids. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, p. 2702, 1997.
- [23] Ko Okumura and Yoshitaka Tanimura. Sensitivity of two-dimensional fifth-order Raman response to the mechanism of vibrational mode-mode coupling in liquid molecules. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 278, pp. 175–183, 1997.
- [24] Minhaeng Cho, Ko Okumura, and Yoshitaka Tanimura. Coherent two-dimensional Raman scattering: Frequency-domain measurement of the intra- and intermolecular vibrational interactions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 108, pp. 1326–1334, 1998.
- [25] Ko Okumura, David M. Jonas, and Yoshitaka Tanimura. Two-dimensional spectroscopy and harmonically coupled anharmonic oscillators. *Chem. Phys.*, Vol. 266, pp. 237–250, 2001.
- [26] Nien-Hui Ge, Martin T. Zanni, and Robin M. Hochstrasser. Effects of vibrational frequency correlations on two-dimensional infrared spectra. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, pp. 962–972, 2002.
- [27] Ravindra Venkatramani and Shaul Mukamel. Correlated line broadening in multidimensional vibrational spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, pp. 11089–11101, 2002.
- [28] Thomas Steffen and Yoshitaka Tanimura. Two-dimensional spectroscopy for harmonic vibrational modes with nonlinear system-bath interactions. I. Gaussian-white case. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 69, pp. 3115–3132, 2000.
- [29] Yoshitaka Tanimura and Thomas Steffen. Two-dimensional spectroscopy for harmonic vibrational modes with nonlinear system-bath interactions. II. Gaussian-Markovian case. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 69, pp. 4095–4106, 2000.
- [30] Tsuyoshi Kato and Yoshitaka Tanimura. Vibrational spectroscopy of a harmonic oscillator system nonlinearly coupled to a heat bath. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, pp. 6221–6234, 2002.
- [31] Tsuyoshi Kato and Yoshitaka Tanimura. Two-dimensional Raman and infrared vibrational spectroscopy for a harmonic oscillator system nonlinearly coupled with a colored noise bath. *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, pp. 260–271, 2004.
- [32] K. F. Everitt and J. L. Skinner. Molecular theory of three-pulse photon echoes for solutes in non-polar fluids. *Chem. Phys.*, Vol. 266, pp. 197–204, 2001.

- [33] K. F. Everitt, E. Geva, and J. L. Skinner. Determining the solvation correlation function from three-pulse photon echoes in liquids. *J. Chem. Phys.*, Vol. 114, pp. 1326–1335, 2001.
- [34] Oliver Kühn and Yoshitaka Tanimura. Two-dimensional vibrational spectroscopy of a double minimum system in a dissipative environment. *J. Chem. Phys.*, Vol. 119, pp. 2155–2164, 2003.
- [35] Ko Okumura, Andrei Tokmakoff, and Yoshitaka Tanimura. Structural information from two-dimensional fifth-order Raman spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, pp. 492–503, 1999.
- [36] Wei Zhao and John C. Wright. Doubly vibrationally enhanced four wave mixing: The optical analog to 2D NMR. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, pp. 1411–1414, 2000.
- [37] M. C. Asplund, M. T. Zanni, and R. M. Hochstrasser. Two-dimensional infrared spectroscopy of peptides by phase-controlled femtosecond vibrational photon echoes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 97, pp. 8219–8224, 2000.
- [38] C. Scheurer, A. Piryatinski, and S. Mukamel. Signatures of β -peptide unfolding in two-dimensional vibrational echo spectroscopy: A simulation study. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, pp. 3114–3124, 2001.
- [39] C. Scheurer and S. Mukamel. Infrared analogs of heteronuclear nuclear magnetic resonance coherence transfer experiments in peptides. *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, pp. 6803–6816, 2002.
- [40] Kusai A. Merchant, W. G. Noid, David E. Thompson, Ryo Akiyama, Roger F. Loring, and M. D. Fayer. Structural assignments and dynamics of the α substates of mbco: Spectrally resolved vibrational echo experiments and molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, pp. 4–7, 2003.
- [41] K. J. Kubarych, C. J. Milne, S. Lin, V. Astinov, and R. J. D. Miller. Diffractive optics-based six-wave mixing: Heterodyne detection of the full $\chi^{(5)}$ tensor of liquid CS₂. *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, pp. 2016–2042, 2002.
- [42] O. Golonzka, N. Demirdöven, M. Khalil, and A. Tokmakoff. Separation of cascaded and direct fifth-order Raman signals using phase-sensitive intrinsic heterodyne detection. *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, pp. 9893–9896, 2000.
- [43] L. J. Kaufman, J. Y. Heo, L. D. Ziegler, and G. R. Fleming. Heterodyne-detected fifth-order nonresonant Raman scattering from room temperature CS₂. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, p. 207402, 2002.
- [44] K. Tominaga and K. Yoshihara. Concentration dependence of the fifth-order two-dimensional Raman signal. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, Vol. 47, pp. 631–635, 2000.
- [45] Keisuke Tominaga and Keitaro Yoshihara. Fifth order optical response of liquid CS₂ observed by ultrafast nonresonant six-wave mixing. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, p. 3061, 1995.

- [46] Thomas Steffen and Koos Duppen. Femtosecond two-dimensional spectroscopy of molecular motion in liquids. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, p. 1224, 1996.
- [47] A. Tokmakoff and G. R. Fleming. Two-dimensional Raman spectroscopy of the intermolecular modes of liquid CS₂. *J. Chem. Phys.*, Vol. 106, pp. 2569–2582, 1997.
- [48] Sander Woutersen and Peter Hamm. Structure determination of triethylamine in water using polarization sensitive two-dimensional vibrational spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, pp. 11316–11320, 2000.
- [49] Sander Woutersen and Peter Hamm. Time-resolved two-dimensional vibrational spectroscopy of a short alpha-helix in water. *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, pp. 7737–7743, 2001.
- [50] Martin T. Zanni, S. Gnanakaran, Jens Stenger, and Robin M. Hochstrasser. Heterodyned two-dimensional infrared spectroscopy of solvent-dependent conformations of acetylproline-NH₂. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, pp. 6520–6535, 2001.
- [51] Igor V. Rubtsov and Robin M. Hochstrasser. Vibrational dynamics, mode coupling, and structural constraints for acetylproline-NH₂. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, pp. 9165–9171, 2002.
- [52] Nurettin Demirdöven, Christopher M. Cheatum, Hoi Sung Chung, Munira Khalil, Jasper Knoester, and Andrei Tokmakoff. Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel β -sheet secondary structure. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, pp. 7981–7990, 2004.
- [53] A. Tokmakoff and M. D. Fayer. Homogeneous vibrational dynamics and inhomogeneous broadening in glass-forming liquids: Infrared photon echo experiments from room temperature to 10 K. *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, pp. 2810–2826, 1995.
- [54] Kaoru Ohta, Hiroaki Maekawa, Shinji Saito, and Keisuke Tominaga. Probing the spectral diffusion of vibrational transitions of OCN[−] and SCN[−] in methanol by three-pulse infrared photon echo spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, pp. 5643–5649, 2003.
- [55] Kaoru Ohta, Hiroaki Maekawa, and Keisuke Tominaga. Vibrational population relaxation and dephasing dynamics of Fe(CN)₆^{4−} in D₂O with third-order nonlinear infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 108, pp. 1333–1341, 2004.
- [56] Kaoru Ohta, Hiroaki Maekawa, and Keisuke Tominaga. Vibrational population relaxation and dephasing dynamics of Fe(CN)₆^{4−} in water: deuterium isotope effect of solvents. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 386, pp. 32–37, 2004.
- [57] Hiroaki Maekawa, Kaoru Ohta, and Keisuke Tominaga. Spectral diffusion of the anti-symmetric stretching mode of azide ion in a reverse micelle studied by infrared three-pulse photon echo method. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 6, pp. 4074–4077, 2004.
- [58] John B. Asbury, Tobias Steinle, and M.D. Fayer. Vibrational echo correlation spectroscopy probes of hydrogen bond dynamics in water and methanol. *J. Lumin.*, Vol. 107, pp. 271–286, 2004.

- [59] A. O. Caldeira and A. J. Leggett. Quantum tunneling in a dissipative system. *Ann. Phys. (N.Y.)*, Vol. 149, pp. 374–456, 1983.
- [60] Yoshitaka Tanimura and Peter G. Wolynes. Quantum and classical Fokker-Planck equation for a Gaussian-Markovian noise bath. *Phys. Rev. A*, Vol. 43, pp. 4131–4142, 1991.
- [61] YiJing Yan. Quantum Fokker-Planck theory in a non-Gaussian-Markovian medium. *Phys. Rev. A*, Vol. 58, pp. 2721–2732, 1998.
- [62] Feng Shuang, Chen Yang, and YiJing Yan. Dynamical semigroup Fokker-Planck equation approach to transient absorption and fluorescence upconversion spectroscopies. *J. Chem. Phys.*, Vol. 114, pp. 3868–3879, 2001.
- [63] Ko Okumura and Yoshitaka Tanimura. Two-time correlation functions of a harmonic system nonbilinearly coupled to a heat bath: Spontaneous Raman spectroscopy. *Phys. Rev. E*, Vol. 56, pp. 2747–2750, 1997.
- [64] Kenichi Fukui. A formulation of the reaction coordinate. *J. Phys. Chem.*, Vol. 74, pp. 4161–4163, 1970.
- [65] William H. Miller. Semiclassical limit of quantum mechanical transition state theory for nonseparable systems. *J. Chem. Phys.*, Vol. 62, pp. 1899–1906, 1975.
- [66] S. Coleman. *The whys of subnuclear physics*, p. 805. Plenum, New York, 1979.
- [67] Shigeki Kato, Hiroshi Kato, and Kenichi Fukui. A theoretical treatment on the behavior of the hydrogen-bonded proton in malonaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 99, pp. 684–691, 1976.
- [68] V. K. Babamov and R. A. Marcus. Dynamics of hydrogen atom and proton transfer reactions. Symmetric case. *J. Chem. Phys.*, Vol. 74, pp. 1790–1798, 1981.
- [69] Tucker Carrington, Jr. and William H. Miller. Reaction surface description of intramolecular hydrogen atom transfer in malonaldehyde. *J. Chem. Phys.*, Vol. 84, pp. 4364–4370, 1986.
- [70] Volkhard May and Oliver Kühn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. WILEY-VCH, Weinheim, 2 edition, 2004.
- [71] Gregory A. Voth. *New Trends in Kramers' Reaction Rate Theory*, Vol. 11 of *Understanding Chemical Reactivity*, p. 216. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [72] Robert Zwanzig. Nonlinear generalized Langevin equations. *J. Stat. Phys.*, Vol. 9, pp. 215–220, 1973.
- [73] A. O. Caldeira and A. J. Leggett. Path integral approach to quantum Brownian motion. *Physica A*, Vol. 121, pp. 587–616, 1983.
- [74] Yoshitaka Tanimura and Ryogo Kubo. Time evolution of a quantum system in contact with a nearly Gaussian-Markoffian noise bath. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 58, pp. 101–114, 1989.

- [75] R. P. Feynman and F. L. Vernon. The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system. *Ann. Phys. (N.Y.)*, Vol. 24, pp. 118–173, 1963.
- [76] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [77] Ryogo Kubo. *Stochastic Processes in Chemical Physics*, Vol. 15 of *Advances in Chemical Physics*, p. 101. John Wiley & Sons, 1969.
- [78] Toshihide Takagahara, Eiichi Hanamura, and Ryogo Kubo. Stochastic models of intermediate state interaction in second order optical processes—Stationary response. I—. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 43, pp. 802–810, 1977.
- [79] Yoshitaka Tanimura, Hiroshi Takano, and Ryogo Kubo. Second order optical process of a randomly modulated multi-level atom. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 55, pp. 4550–4565, 1986.
- [80] Yoshitaka Tanimura and Ryogo Kubo. Time-dependent spectrum of a two-level system coupled to a heat bath driven by pulsed laser. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 58, pp. 3001–3012, 1989.
- [81] Yoshitaka Tanimura, Tetsuhiro Suzuki, and Ryogo Kubo. Second order optical process of a three-level system in contact with a nearly Gaussian-Markoffian noise bath. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 58, pp. 1850–1859, 1989.
- [82] Michael E. Peskin and Daniel V. Schroeder. *An introduction to quantum field theory*. Perseus Books, 1995.
- [83] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 12, pp. 570–586, 1957.
- [84] Ryogo Kubo. *Lectures in theoretical physics Volume I*, p. 120. Interscience publishers, 1959.
- [85] Mino Yang and Graham R. Fleming. Two-color three-pulse photon echoes as a probe of electronic coupling in molecular complexes. *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, pp. 2983–2990, 1999.
- [86] Ritesh Agarwal, Bradley S. Prall, Abbas H. Rizvi, Mino Yang, and Graham R. Fleming. Two-color three pulse photon echo peak shift spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, pp. 6243–6252, 2002.
- [87] Tsuyoshi Kato and Yoshitaka Tanimura. Multi-dimensional vibrational spectroscopy measured from different phase-matching conditions. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 341, pp. 329–337, 2001.
- [88] David Chandler. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, p. 3. World Scientific, Singapore, 1998.
- [89] David Chandler. *Introduction to Modern Statistical mechanics*. Oxford University Press, New York, 1987.

- [90] John A. Montgomery, Jr., David Chandler, and Bruce J. Bern. Trajectory analysis of a kinetic theory for isomerization dynamics in condensed phases. *J. Chem. Phys.*, Vol. 70, pp. 4056–4066, 1978.
- [91] Peter G. Wolynes. *Lectures in the sciences of complexity*, Vol. 1 of *Santa Fe Institute studies in the science of complexity*, p. 355. Addison-Wesley Longman, 1989.
- [92] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume. *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Vol. 31 of *Springer series in solid-state sciences*. Springer Verlag, New York, 2 edition, 1991.
- [93] Gregory A. Voth, David Chandler, and William H. Miller. Time correlation function and path integral analysis of quantum rate constants. *J. Phys. Chem.*, Vol. 93, pp. 7009–7015, 1989.
- [94] H. A. Kramers. Brownian motion in a field force and the diffusion of chemical reactions. *Physica (Utrecht)*, Vol. 7, pp. 284–304, 1940.
- [95] Maria Topaler and Nancy Makri. Quantum rates for a double well coupled to a dissipative bath: Accurate path integral results and comparison with approximate theories. *J. Chem. Phys.*, Vol. 101, pp. 7500–7519, 1994.